EINE STRATEGIE ZUR DURCHFÜHRUNG VON VALENZSCHALEN CI-KALKULATIONEN AUF DER GRUNDLAGE EINES SEMIEMPIRISCHEN MODELLS UND DESSEN PARAMETRISIERUNG

Thomas Wecker

Diss
München
1993

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544308_0010

Eine Strategie zur Durchführung von Valenzschalen CI-Kalkulationen auf der Grundlage eines semiempirischen Modells und dessen Parametrisierung

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Ludwig-Maximilian-Universität München

vorgelegt

von

Thomas Wecker

aus

München

1983

1. Berichterstatter: Prof.Dr.G.Binsch

2. Berichterstatter: Prof.Dr.J.Voitländer

Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.1983

Für Irene

Nichts ist wahr

und auch dies ist nicht ganz wahr

Diese Arbeit wurde auf Vorschlag und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Gerhard Binsch im Institut für organische Chemie der Universität München durchgeführt.

Ich danke meinem Doktorvater für seine Betreuung und Unterstützung, die er mir besonders in den kritischen Phasen meiner Arbeit stets zukommen ließ.

Dr. David S. Stephenson, mit dem ich während der ganzen Zeit meiner Arbeit ein Labor geteilt und dessen englischen Humor ich sehr genossen habe, gilt mein besonderer Dank für seine Hilfsbereitschaft und viele wertvolle Diskussionen.

Für die gute und freundschaftliche Atmosphäre danke ich herzlich meinen Kommilitoninnen und Kommilitonen Brigitte Vogt, Elisabeth Weber, Eva Wille, Martina Winstel, Thomas Dürst, Heinz Matuszczyk und Kyunglae Park.

Frau R. Wiedenhofer danke ich für die Sorgfalt beim Eintragen der Formeln und Symbole.

Inhaltsverzeichnis

I. Einführung 1

A. Die Methode der Konfigurationswechselwirkung . . . 1

1. Die zeitunabhängige Schrödingergleichung 1

2. Wahl der CI-Expansionsfunktionen 3

3. Basisfunktionen, Orbitale, Konfigurationen . . . 6

4. Limitierung der CI-Expansion 8

5. Projektive Reduktion 11

6. Grobstruktur einer CI-Rechnung 14

7. Die Multi-Referenz CI-Methode 15

8. Störungstheorie, CSF-Selektion und approximative natürliche Orbitale 18

B. Semiempirische Näherungsverfahren 22

1. Ab Initio Verfahren und semiempirische Approximationen 22

2. Integraltypen 25

3. Die ZDO-Näherung und ihre Konsequenzen 26

II. Problemstellung 31

A. Theoretische und programmiertechnische Probleme bei der Entwicklung eines CI-Programms 31

1. Globale Strategie einer CI-Rechnung 31

2. Generierung und Speicherung der CSF's 33

3. Berechnung der CI-Matrix und das CI-Eigenwertproblem 36

B. Das Parameterproblem 39

1. Semiempirische Modelle und Korrelationsenergie . 39

2. Wahl des Modells und seine Parametrisierung . . 41

III. Das SNOSCI-Programm 45

A. Die globale Strategie von SNOSCI 45

1. Allgemeine Aspekte des Programms 45

2. Wahl der Orbitale 46

3. Die Hierarchie der Wellenfunktionen. 50

4. Die Gesamtstruktur von SNOSCI 54

B. Die Lösung ausgewählter Teilprobleme 58

1. Excitationsalgorithmus 58

2. CSF-Konstruktion 62

3. Berechnung der CI-Matrix und Lösung des CI-Eigenwertproblems 73

IV. Die Parametrisierung des semiempirischen Modells . . . 81

A. Das Programm DIATCI 81

1. Aufbau und Funktion 81

2. Algorithmus der Parameteroptimierung 83

3. Die Herkunft der experimentellen Daten 89

4. Der CVSCI-Teil 94

5. Programmtest 101

B. Die Bestimmung der molekularen Parameter 104

1. Die Anfangssituation 104

2. Verbesserung der Formel für die Resonanzintegrale 107

3. Unterscheidung der Slaterexponenten für Repulsion, s- und p-Orbitale sowie der β_o-Parameter für σ- und π-Bindungen 109

4. Fischer-Kollmar Formel 111

5. Gewichtetes Least-Squares Verfahren 113

6. Der endgültige Parametersatz 115

V. Resultate der Parametrisierung bei zweiatomigen Molekülen und Anwendung auf Kohlenwasserstoffe 120

VI. Zusammenfassung. 147

VII. Literaturverzeichnis 149

Erklärung häufig verwendeter Abkürzungen und Symbole

LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
HF	Hartree-Fock
RHF	Restricted Hartree-Fock
SCF	Self Consistent Field
MO	Molecular Orbital
NO	Natural Orbital
ANO	Approximate Natural Orbital
SALCMO	Symmetry Adapted Linear Combination of MO's
STO	Slater Type Orbital
GTO	Gaussian Type Orbital
CSF	Configuration State Function
ZDO	Zero Differential Overlap
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap
VEA	Valence Electron Approximation
MBS	Minimal Basis Set
VBS	Valence Basis Set
CI	Configuration Interaction
VSCI	Valence Shell CI
CVSCI	Complete VSCI

Ψ	CI Wellenfunktion (exakte Wellenfunktion)
Ψ_o	Wellenfunktion nullter Ordnung
Φ	CSF
Δ	Slaterdeterminante
ϕ_μ	Basisfunktion (AO)
ψ_i	Raumorbital (MO, NO, ANO, SALCMO)
λ_i	Spinorbital (SO)

I. Einführung

A. Die Methode der Konfigurationswechselwirkung

1. Die zeitunabhängige Schrödingergleichung

Jeder quantenchemischen Berechnung stationärer Zustände von Molekülen liegt die zeitunabhängige Schrödingergleichung zugrunde:

$$\hat{\mathcal{H}}\,\Psi = E\,\Psi \tag{1}$$

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung existieren, zumindest im Prinzip, exakte Lösungen dieser Gleichung für den nichtrelativistischen, elektronischen Hamiltonoperator, der in Atomeinheiten lautet:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}} &= -\tfrac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_{Ai}\frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j}\frac{1}{R_{ij}} \\ &= \sum_i \hat{h}(i) + \sum_{i<j}\hat{g}(i,j)\end{aligned} \tag{2}$$

Wenn es gelänge, diese exakten Lösungen zu finden, wäre es möglich, viele Fragen bezüglich der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Molekülen zu beantworten. Die Schwierigkeit quantenchemischer Berechnungen bestent jedoch darin, daß die exakten Lösungen der Schrödingergleichung (1) nicht in geschlossener Form angegeben werden können. Sie können jedocn gemäß dem Expansionstheorem der Quantenmechanik durch eine Reihenentwicklung beliebig genau angenähert werden:

$$\Psi = \sum_K C_K\,\Phi_K \tag{3}$$

Die Expansionsfunktionen Φ_K sind Mehrelektronenfunktionen, die man so wählt, daß sie allen Symmetriebedingungen genügen, die

auch an Ψ gestellt werden. Die Verwendung einer linearen Testfunktion des Typs (3) auf der Basis des Variationstheorems führt zu einem Eigenwertproblem, das unter Annahme orthogonaler Expansionsfunktionen in Matrixschreibweise lautet:

$$\underset{\sim}{H}\,\underset{\sim}{C} = \underset{\sim}{C}\,\underset{\sim}{E}_{diag}$$
$$\text{mit} \qquad H_{KL} = \langle \Phi_K | \hat{\mathcal{H}} | \Phi_L \rangle \quad \text{und} \quad \langle \Phi_K | \Phi_L \rangle = \delta_{KL} \tag{4}$$

Gewöhnlich interessiert man sich nur für den tiefsten Eigenwert samt zugenörigem Eigenvektor c , da dieser eine obere Grenze für die Grundzustandsenergie des betrachteten Moleküls darstellt:

$$\underset{\sim}{H}\,c = E\,c \tag{5}$$

Als Resultat der Rechnung erhält man die gesamte elektronische Energie des Moleküls. Die Beantwortung chemisch relevanter Fragen läuft jedoch meist auf die Berechnung von Differenzen der Gesamtenergien verschiedener Spezies hinaus, wie z.B. Bindungsenergien oder Rotationsbarrieren. Diese Größen stellen einerseits nur einen mikroskopischen Anteil der Gesamtenergie dar, ergeben sich andererseits als Differenzen vergleichsweise großer Zahlen. Daraus folgt eine außergewöhnlich hohe Anforderung an die Präzision der Berechnungen. Die Konvergenz der Expansion (3) ist jedoch langsam, d.h. es sind sehr viele Reihenglieder notwendig, um die exakte Funktion so weit anzunähern, wie es für die gewünschte Präzision erforderlich ist.

2. Die Wahl der CI Expansionsfunktionen

Die Expansionsfunktionen in (3) sind Menrelektronenfunktionen, die aus Linearkombinationen von Produkten von Einelektronenfunktionen, d.h. Orbitalen aufgebaut werden <1>. An sie werden dieselben Symmetriebedingungen gestellt, wie sie auch für die endgültige Wellenfunktion Ψ gelten sollen, nämlich die als Folge des Pauli-Prinzips zu fordernde Permutationsantisymmetrie, das korrekte Verhalten bezüglich der Spinoperatoren $\hat{S}_z$ und $\hat{S}^2$, sowie die korrekte Symmetrie bezüglich der Operatoren $\hat{R}_i$ aus der molekularen Punktgruppe. Die Forderung nach Antisymmetrie wird erfüllt, wenn man eine Mehrelekronenfunktion als Slaterdeterminante schreibt, oder den Antisymmetrisator $\mathcal{A}$ auf ein einfaches Produkt von Spinorbitalen einwirken läßt, d.h.

$$\Phi_k = \Phi_{qr}(x_1, x_2, \ldots, x_N) = \mathcal{A}\,\Xi_q(r_1, r_2, \ldots, r_N)\;\Theta_r(s_1, s_2, \ldots, s_N)$$

wo $x_i = r_i s_i$ $\quad$ r_i: Raumkoordinate von Elektron i; s_i: Spinkoordinate von Elektron i $\quad$ (6)

und $\mathcal{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\rho} \varepsilon(\rho)\rho$ mit $\varepsilon(\rho) = \pm 1$

Der Raumanteil für eine Konfiguration q ist im allgemeinen eine Linearkombination von MO-Produkten:

$$\Xi_q(r_1, r_2, \ldots, r_N) = \sum_i a_i[\psi^q_{i_1}(1)\psi^q_{i_2}(2) \ldots \psi^q_{iN}(N)] \qquad (7)$$

wo $\{\psi^q\} \subset \{\psi\}$

und hat das korrekte Symmetrieverhalten bezüglich der Operatoren der molekularen Punktgruppe. Der Spinanteil für einen

Spinzustand r ist eine Eigenfunktion von $\hat{S}_z$ und $\hat{S}^2$ und wird im allgemeinen als Linearkombination von Produkten der einfachen Spinfunktionen $\alpha(i)$ und $\beta(i)$ dargestellt:

$$\Theta_r(s_1, s_2, \ldots, s_N) = \sum_i b_i [\sigma^r_{i_1}(1)\sigma^r_{i_2}(2) \ldots \sigma^r_{iN}(N)]$$

$$\text{mit} \quad \sigma(s_i) = \begin{Bmatrix} \alpha(i) \\ \beta(i) \end{Bmatrix} \tag{8}$$

Derartige antisymmetrische spin- und symmetrieadaptierte Expansionsfunktionen werden im Folgenden als Configuration State Functions oder CSF's bezeichnet. Das auf dem Ansatz (3) beruhende Verfahren nennt man deshalb auch Configuration Interaction.

Die Permutationsantisymmetrie der Wellenfunktion als Folge des Pauli-Prinzips ist eine unverzichtbare Forderung für alle Fermionen. Eine CI-Rechnung ist im Prinzip auf der Basis von Slaterdeterminanten möglich. In der Praxis ist es jedoch erforderlich, zusätzlich eine Spin- und Symmetrieadaption der Expansionsfunktionen durchzuführen, um die CSF's zu erhalten:

a) Die Operatoren $\hat{S}_z$, $\hat{S}^2$ und alle Symmetrieoperatoren aus der molekularen Punktgruppe kommutieren mit $\hat{\mathcal{H}}$:

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}_z] = [\hat{\mathcal{H}}, \hat{S}^2] = [\hat{\mathcal{H}}, \hat{R}_i] = 0 \tag{9}$$

Daraus folgt, daß es Matrixelemente von $\hat{\mathcal{H}}$ nur zwischen Funktionen gibt, die zum jeweils gleichen Eigenwert aller mit $\hat{\mathcal{H}}$ kommutierenden Operatoren gehören. Die Matrix des Hamiltonoperators "blockt aus" <2>. Man interessiert sich jedoch immer für einen Zustand des betrachteten Moleküls, der durch einen ganz bestimmten Satz von Quantenzahlen bezüglich $\hat{S}_z$ und $\hat{S}^2$ charakterisiert ist und der, falls das Molekül räumliche

Symmetrie aufweist, zu einer bestimmten irreduziblen Repräsentation der molekularen Punktgruppe gehört. Wenn man CSF's als Expansionsfunktionen verwendet, kann man sich also von vorneherein auf diejenigen mit den gewünschten Spin- und Symmetrieeigenschaften beschränken und so die Dimension der Hamiltonmatrix reduzieren.

b) Die Verwendung von CSF's als Expansionsfunktionen erlaubt auch die Berechnung von angeregten Zuständen. Eine in CSF's eines bestimmten Symmetrietyps expandierte CI-Wellenfunktion ist orthogonal zu allen Wellenfunktionen anderer Symmetrie. Gemäß dem Variationstheorem erhält man so immer die obere Grenze des tiefsten angeregten Zustands der gegebenen Symmetrie.

c) Sobald man keine volle CI-Kalkulation durchführt, sondern eine Selektion von Expansionsfunktionen vornimmt, darf diese nur auf der Basis von CSF's erfolgen, wenn Artefakte auf der Potentialhyperfläche vermieden werden sollen <3>. In diesem Fall bleibt nämlich der Transformationsraum geschlossen, während eine Selektion auf der Stufe der Determinanten im allgemeinen zu einem offenen Transformationsraum und damit zu Artefakten auf der Potentialfläche führen wird.

d) Bei Zuständen mit offenen Schalen ist das Konzept der CSF's von entscheidender Bedeutung, da hier bereits der Grundzustand nur durch eine CSF und niemals durch eine einzige Slaterdeterminante beschrieben werden kann, wie im bekannten Beispiel des quadratischen Cyclobutadiens <4>.

3. Basisfunktionen, Orbitale, Konfigurationen

Für den Aufbau des Raumanteils (7) der Expansionsfunktionen wird ein geeigneter Satz von Molekülorbitalen $\{\psi\}$ benötigt. Diese kann man nach dem LCAO-MO Verfahren durch eine unitäre Transformation aus einem Satz gegebener Basisfunktionen $\{\phi\}$ erhalten:

$$\psi_i = \sum_\mu u_{\mu i} \phi_\mu \text{ oder in Matrixschreibweise } \underset{\sim}{\psi} = \underset{\sim}{\phi} \cdot \underset{\sim}{U} \qquad (10)$$

Bei den resultierenden MO's kann es sich je nach Herkunft der Transformationsmatrix $\underset{\sim}{U}$ um HF-SCF-MO's, HMO's oder NO's bzw. ANO's handeln. In jedem Fall wählt man den Orbitalsatz so, daß die Orthogonalität gewährleistet ist:

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \qquad (11)$$

da dies die Orthogonalität der Expansionsfunktionen (6) garantiert. Falls dies noch nicht der Fall sein sollte, unterwirft man die MO's einer Orthogonalisierung nach Löwdin oder Schmidt. Außerdem erweist es sich als äußerst günstig, wenn die MO's zu bestimmten irreduziblen Repräsentationen der entsprechenden abelschen Gruppe oder Untergruppe gehören, also Eigenfunktionen der dort vorkommenden Symmetrieoperatoren sind, da dies die Symmetrieadaption der Mehrelektronenfunktionen sehr erleichtert.

Die MO's können immer zu entarteten Sätzen zusammengefaßt werden: Bei HF-SCF-MO's und HMO's ordnet man sie nach aufsteigenden Orbitalenergien, bei NO's und ANO's nach abnehmenden Besetzungszahlen. In jedem Fall erhält man ein Orbital-Niveau-Schema, wie Abb.1 an einem Beispiel zeigt.

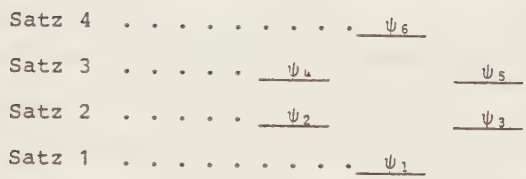


Abb.1 Zusammenfassung von Orbitalen in entartete Sätze.

Eine elektronische Konfiguration entspricht einer bestimmten Satz-Population von Elektronen, beschreibt also noch keine explizite Zuordnung von Elektronen zu individuellen Orbitalen oder sogar Spinorbitalen. Im allgemeinen können also für eine gegebene Elektronenkonfiguration mehrere CSF's auftreten. Wenn in der Expansion (3) alle innerhalb eines gegebenen Orbitalsatzes möglichen Konfigurationen mit ihren resultierenden CSF's berücksichtigt werden, spricht man von einer vollen CI-Rechnung. In diesem Fall gilt ein wichtiges Theorem: Bei voller CI ist das Endergebnis invariant bezüglich einer unitären Transformation der verwendeten Orbitale. Daraus folgt, daß die Wahl von $\{\psi\}$ bei voller CI das bestmögliche Ergebnis bestimmt.

4. Limitierung der CI-Expansion

Leider ist es nicht damit getan, die Zahl der Basisfunktionen genügend groß zu wählen und dann eine CI-Rechnung entsprechender Präzision auf dieser Grundlage durchzuführen. Man stößt nämlich sehr schnell auf das scheinbar unüberwindliche Hindernis des Dimensionsproblems, wie Tab.1 zeigt:

Tab.1 Anwachsen der Anzahl möglicher Slaterdeterminanten als Funktion der Zahl von Elektronen unter der Annahme eines Orbitals pro Elektron.

Anzahl der Elektronen	Anzahl der Slaterdeterminanten
2	6
4	70
6	924
8	12 870
10	184 756
12	2 704 156
14	40 116 600
16	601 080 390
18	9 075 135 300
20	137 846 528 820
.	.
.	.

Man wird in der Praxis also genötigt sein, verschiedene Maßnahmen zu ergreifen, um die Dimensionen derart zu reduzieren, daß CI-Kalkulationen auch noch für chemisch interessante, d.n. nicht allzu kleine Moleküle mit den heute verfügbaren Computern bewältigt werden können. Dazu stenen drei

Mittel zur Verfügung:

a) Die Reduktion des Orbitalsatzes durch "Einfrieren" der inneren Schalen, die, wie man weiß, zur Erklärung chemischer Phänomene nicht von wesentlicher Bedeutung sind. Unter Umständen können auch bestimmte sehr hoch liegende Orbitale bei der Generierung der Konfigurationen ausgeschlossen werden, wenn man ein geeignetes Kriterium findet, ihre Wichtigkeit für das Endergebnis abzuschätzen. Dies ist bei den natürlichen Orbitalen mit Hilfe der Besetzungszahlen möglich.

b) Die Beschränkung auf 1- und 2-fach angeregte Konfigurationen bezüglich einer gegebenen Grundkonfiguration. Aus den Slaterregeln für die Berechnung von Matrixelementen über Slaterdeterminanten folgt:

$$\langle \Phi_K | \hat{\mathcal{H}} | \Phi_L \rangle = 0 \qquad (12)$$

falls Φ_K und Φ_L zu Konfigurationen gehören, die sich in mehr als zwei Orbitalen unterscheiden. Zwischen der Grundkonfiguration und mehr als 2-fach angeregten Konfigurationen gibt es demnach keine direkte Wechselwirkung. Faßt man die Grundkonfiguration nach Störungstheorie als Funktion nullter Ordnung auf, dann liefern höher als 2-fach angeregte Konfigurationen nur einen Beitrag höherer Ordnung, der vernachlässigt werden kann, wenn man die Wellenfunktion Ψ in 1. Näherung und damit die Energie in 3. Näherung bestimmen will. Ist die Grundkonfiguration die HF-Funktion für eine geschlossene Schale, also eine einzige Slaterdeterminante Δ_{HF}, so gilt zusätzlich das Brillouin'sche Theorem. Demzufolge können alle 1-fach angeregten Konfigurationen von vorneherein aus der CI-Expansion ausgeschlossen werden, da es keine Matrixelemente zwischen diesen

und Δ_{HF} gibt.

c) Die ersten beiden Maßnahmen reichen noch nicht aus, um die Dimensionen auf ein praktikables Maß zu reduzieren. Es ist jedoch mit Hilfe störungstheoretischer Kriterien, die eine Aussage über das Gewicht einer CSF in der gesamten CI-Expansion erlauben, möglich, aus der Gesamtzahl der innerhalb eines gegebenen Orbitalsatzes resultierenden CSF's eine Auswahl zu treffen <5>.

Sobald die CI-Expansion limitiert wird, geht die Invarianz bezüglich des verwendeten Orbitalsatzes verloren. In diesem Fall ist vielmehr die Qualität der Orbitale von großer Wichtigkeit für die Konvergenz der Expansion. Als optimaler Orbitalsatz für CI-Kalkulationen haben sich die 1955 von Löwdin eingeführten natürlichen Orbitale <6> erwiesen. Gemäß dem Schmidt-Coleman Theorem führen diese Orbitale zur schnellstmöglichen Konvergenz und bieten außerdem eine günstige Unterteilungsmöglichkeit des Orbitalsatzes mit Hilfe ihrer Besetzungszahlen. Die NO's sind als Eigenfunktionen der reduzierten 1-Partikel Dichtematrix jedoch erst aus dem Endergebnis einer CI-Rechnung zugänglich, da diese Dichtematrix aus dem auf die Determinantenbasis expandierten Eigenvektor berechnet wird. Glücklicherweise hat sich jedoch gezeigt, daß approximative NO's, die mit vergleichsweise geringem Aufwand mittels störungstheoretischer Verfahren erhalten werden können, praktisch alle Vorteile der exakten NO's aufweisen <7>.

5. Projektive Reduktion

Bevor das Eigenwertproblem (4) gelöst werden kann, muß zunächst die Matrix des Hamiltonoperators in der Basis der CSF's aufgestellt werden. Dazu müssen Matrixelemente des allgemeinen Typs $\langle\Phi_K|\hat{\mathcal{H}}|\Phi_L\rangle$ berechnet werden. In diesem Zusammennang ist es günstiger, die CSF's nicht in der Form zu schreiben, wie sie in Gleichung (2) benützt wurde. Zieht man nämlich den Antisymmetriesator in die Linearkombinationen des Raum- und Spinanteils hinein, folgt daraus, daß CSF's auch als Linearkombination von Slaterdeterminanten geschrieben werden können:

$$\Phi_K = \sum_i a_{iK} \Delta_i^K \tag{13}$$

Damit läßt sich ein Matrixelement über CSF's auf eine Linearkombination von Matrixelementen über Slaterdeterminanten reduzieren:

$$\langle\Phi_K|\hat{\mathcal{H}}|\Phi_L\rangle = \sum_{ij} a_{iK} a_{jL} \langle\Delta_i^K|\hat{\mathcal{H}}|\Delta_j^L\rangle \tag{14}$$

Die Slaterregeln <8> geben an, wie die in (14) auftretenden Matrixelemente über Slaterdeterminanten auf die folgenden Matrixelemente über Orbitale reduziert werden können:

$$h_{ij} = \langle\psi_i(1)|\hat{h}(1)|\psi_j(1)\rangle$$

$$g_{ijkl} = \langle\psi_i(1)\psi_j(2)|\hat{g}(1,2)|\psi_k(1)\psi_l(2)\rangle = (ik|jl) \tag{15}$$

Diese Integrale in der Orbitalbasis sind nun ihrerseits über die unitäre Transformation (10) mit den entsprechenden Integra-

len in der AO-Basis verknüpft:

$$h_{ij} = \sum_{\mu\nu} u^{*}_{\mu i}\, u_{\nu j} \bar{h}_{\mu\nu}$$

$$g_{ijkl} = \sum_{\mu\nu\sigma\lambda} u^{*}_{\mu i} u^{*}_{\nu j}\, u_{\sigma k} u_{\lambda l} \bar{g}_{\mu\nu\sigma\lambda} \qquad (16)$$

mit $$\bar{h}_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu(1) | \hat{h}(1) | \phi_\nu(1) \rangle$$

$$\bar{g}_{\mu\nu\sigma\lambda} = \langle \phi_\mu(1)\phi_\nu(2) | \hat{g}(1,2) | \phi_\sigma(1)\phi_\lambda(2) \rangle = (\mu\sigma|\nu\lambda)$$

Somit können die Matrixelemente des Hamiltonoperators über CSF's letztlich aus den Basisintegralen berechnet werden. Dieser Vorgang wird als Projektive Reduktion bezeichnet. Die Integraltransformation (16) wurde in der Literatur häufig als "Bottleneck" für CI-Kalkulationen bezeichnet, da sie immens viel Rechenzeit erfordert. Inzwischen sind jedoch dafür einige effiziente Algorithmen entwickelt worden <9>. Die Transformation der Einelektronenintegrale ist trivial und würde keine besonderen Optimierungsverfahren erfordern. Die bei den Zweielektronenintegralen angewandten Mittel können aber natürlich sinngemäß auch hier eingesetzt werden. Sie lautet in Matrixschreibweise, wo die Integrale über AO's in $\underset{\sim}{A}$ und die über MO's in $\underset{\sim}{O}$ zusammengefaßt sind:

$$\underset{\sim}{O} = \underset{\sim}{U}^{\dagger} \underset{\sim}{A}\, \underset{\sim}{U} \qquad (17)$$

Für n Orbitale ist die Anzahl von benötigten Multiplikationen bei dieser Transformation proportional n^4. Bei der Transformation der Zweielektronenintegrale mit ihren vier Indices wird erheblich mehr Rechenaufwand benötigt. Sie lautet in Matrix-

schreibweise, wobei die Integrale in den Supermatrizen $\underset{\sim}{B}$ und $\underset{\sim}{I}$ zusammengefasst sind:

$$\underset{\sim}{I} = \underset{\sim}{U}^{\dagger} \otimes \underset{\sim}{U}^{\dagger} \underset{\sim}{B} \underset{\sim}{U} \otimes \underset{\sim}{U} \tag{18}$$

Für n Orbitale ist dies ein n^8 Prozess! Eine Reduktion kann durch vier Maßnahmen erfolgen:

a) In (18) sind die Summationen über die inneren Indices teilweise unabhängig von denen der äußeren Indices. Dies wird bei der sogenannten "Partial Sum Methode" ausgenützt, indem die Transformation in vier Teilschritte zerlegt und somit die Redundanz beseitigt wird:

$$\begin{aligned}
&(ij|kl) = \sum_{\mu} u^*_{\mu i} \sum_{\nu} u_{\nu j} \sum_{\sigma} u^*_{\sigma k} \sum_{\lambda} u_{\lambda l}\ (\mu\nu|\sigma\lambda) \\
\underset{\sim}{F}: \quad &(\mu\nu|\sigma l) = \sum_{\lambda} u_{\lambda l}\ (\mu\nu|\sigma\lambda) \\
\underset{\sim}{G}: \quad &(\mu\nu|kl) = \sum_{\sigma} u^*_{\sigma k}\ (\mu\nu|\sigma l) \\
\underset{\sim}{H}: \quad &(\mu j|kl) = \sum_{\nu} u_{\nu j}\ (\mu\nu|kl) \\
\underset{\sim}{I}: \quad &(ij|kl) = \sum_{\mu} u^*_{\mu i}\ (\mu j|kl)
\end{aligned} \tag{19}$$

Dadurch wird aus dem n^8 Prozess ein n^5 Prozess.

b) Für reelle Orbitale gelten folgende Indexsymmetrien:

$$(ij|kl) = (ij|lk) = (ji|kl) = (ji|lk)$$

$$= (kl|ij) = (kl|ji) = (lk|ij) = (lk|ji)$$

Wenn die Anzahl der Orbitale n groß ist, wird die Zahl verschiedener Integrale ungefähr gleich $\frac{n^4}{8}$ und nur diese müssen tatsächlich berechnet werden.

c) Für die Integrale in der AO-Basis gelten dieselben Indexsymmetrien wie für die Integrale in der Orbitalbasis. Diese Tatsache kann man sich bei der Berechnung der einzelnen partiellen Summen zunutze machen und dadurch eine weitere Reduktion der Anzahl von Multiplikationen erzielen.

d) Wenn das betrachtete Molekül räumliche Symmetrie besitzt, weisen die Matrizen $\underset{\sim}{U}$ und $\underset{\sim}{B}$ eine Blockstruktur auf und die Integraltransformation kann entsprechend blockweise durchgeführt werden. Dabei ist dann jeweils nur die innerhalb eines Blocks auftretende Zahl von Orbitalen für die Bestimmung der Anzahl von Multiplikationen relevant. Zusätzlich kann man sich die Tatsache zunutze machen, daß nach den Gesetzen der Gruppentheorie nur totalsymmetrische Integranden in der Orbitalbasis zu Integralen führen, die von Null verschieden sind. Falls man dies vor der eigentlichen Transformation testet, kann in diesem Fall unnötige Rechenzeit eingespart werden.

6. Grobstruktur einer CI-Rechnung

Als Zusammenfassung der vorangegangenen Kapitel kann nun der grobe Ablauf einer CI-Rechnung schematisch dargestellt werden:

Wahl einer geeigneten AO-Basis $\{\phi\}$ und Berechnung der zugehörigen Basisintegrale

Unitäre Transformation des Basissatzes zu einem Satz von Orbitalen $\{\psi\}$

Transformation der Basisintegrale in Integrale über

die zuvor erhaltenen Orbitale

Wahl einer geeigneten Grundkonfiguration und anschließende Generierung von maximal 2-fach angeregten Konfigurationen bezüglich dieser samt den resultierenden CSF's

Berechnung der Matrix des Hamiltonoperators in der CSF-Basis mittels Projektiver Reduktion

Berechnung des tiefsten Eigenwerts dieser Matrix samt zugehörigem Eigenvektor

Berechnung von Dichtematrizen, NO's sowie verschiedener Observablen, wie z.B. Dipolmomente

7. Die Multi-Referenz CI-Methode

Sobald keine volle CI-Rechnung durchgeführt, sondern beispielsweise nur die 2-fach bezüglich einer gegebenen Referenzkonfiguration angeregten Konfigurationen berücksichtigt werden, erhält die Wahl dieser Funktion nullter Ordnung grundlegende Bedeutung. Bei der Berechnung von Potentialhyperflächen treten im allgemeinen an solchen Stellen, wo sich die stabilste elektronische Konfiguration plötzlich ändert, Diskontinuitäten auf. Dabei können zwei Fälle unterschieden werden:

a) Bei einer chemischen Reaktion gehen virtuelle Orbitale der Reaktanten in besetzte Orbitale der Produkte über und

umgekehrt. Im Korrelationsdiagramm überkreuzen sich also die Verbindungslinien von Orbitalen gleicher Symmetrie. Am Kreuzungspunkt der Korrelationslinien ("accidental degeneracy") erfolgt eine sprunghafte Änderung der elektronischen Energie, falls diese nur auf der Basis von einer der beiden möglichen Konfigurationen berechnet wurde. Dies äußert sich als Diskontinuität in der Potentialhyperfläche. Abb.2 demonstriert dies schematisch am Beispiel der Reaktionskoordinate, also eines Ausschnitts einer Potentialfläche.

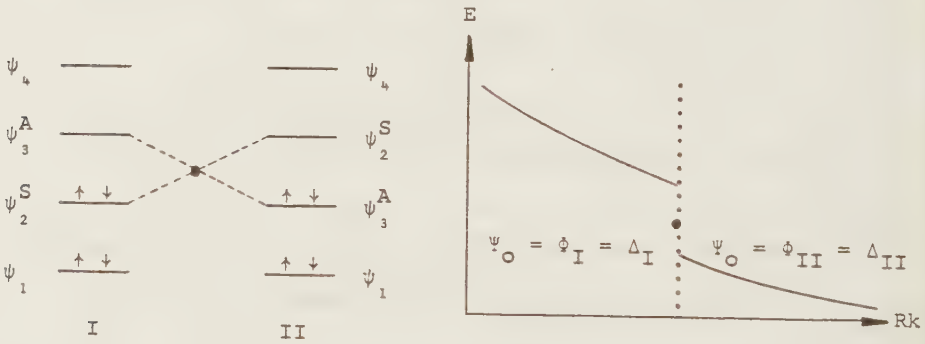


Abb.2 Korrelationsdiagramm für einen Fall von "accidental degeneracy" mit dem zugehörigen Ausschnitt aus der Potentialhyperfläche.

b) Ein seltener Fall liegt dann vor, wenn die Symmetrie einer bestimmten Anordnung des molekularen Kerngerüsts höher ist, als die links und rechts auf der Reaktionskoordinate benachbarten Anordnungen. In diesem Fall ist aus Symmetriegründen die Änderung der elektronischen Energie links und rechts von diesem Punkt gleich, was im Potential nicht zu einem Sprung, sondern zu einer Spitze ("cusp") führt.

Eine glatte, kontinuierliche Potentialhyperfläche kann nur dann erhalten werden, wenn die elektronische Konfiguration über den kritischen Bereich der Fläche dieselbe bleibt. Hier ist also offensichtlich eine Konfiguration allein nicht geeignet, den Grundzustand des Systems zu beschreiben. Vielmehr sind dort mindestens zwei Konfigurationen dominant und es sind beide als Referenz zur Konstruktion angeregter Konfigurationen heranzuzienen. Die korrekte Funktion nullter Ordnung muß für das obige Beispiel also lauten:

$$\Psi_o = C_I\Phi_I + C_{II}\Phi_{II} \qquad (21)$$

Im allgemeinen muß also die Funktion nullter Ordnung eine Linearkombination der CSF's aller dominanter Konfigurationen sein. In diesem Fall spricnt man von Multi-Referenz CI (MR-CI). Ein derartiges Vorgehen wird selbstverständlich die Gesamtzanl der möglichen 2-fach angeregten Konfigurationen und damit die Gesamtzahl der möglicnen CSF's erhöhen, was das bereits angesprochene Dimensionsproblem wieder verschärft. Der Einschluß von immer mehr Konfigurationen bzw. ihrer CSF's in die Funktion nullter Ordnung führt letzten Endes zum Limit einer vollen CI-Kalkulation <10>.

Eine besondere Beachtung verdienen in diesem Zusammenhang Moleküle mit offenen Schalen, für deren Singulettzustände mit einem Pseudo-Jahn-Teller-Effekt zu rechnen ist. Ein bekanntes Beispiel ist das quadratiscne Cyclobutadien, für dessen π - System aus einer einfachen Einelektronenrechnung wie HMO ein Orbitalschema mit zwei entarteten, nichtbindenden Orbitalen resultiert. Die Besetzung der Orbitale mit den vier π-Elek-

tronen führt im Sinne der hier verwendeten Definition gerade zu einer elektronischen Konfiguration, die für einen Singulettzustand durch vier Slaterdeterminanten repräsentiert wird:

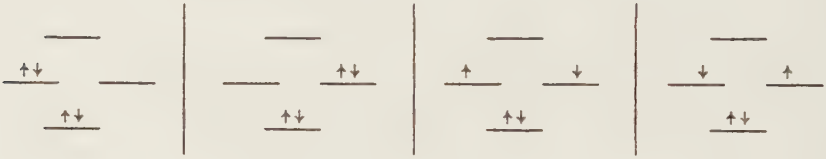


Abb.3 Die Slaterdeterminanten der Grundkonfiguration des quadratischen Cyclobutadiens im HMO-Modell.

Die korrekte Funktion nullter Ordnung ist in diesem Fall die durch Linearkombination aller vier Slaterdeterminanten gebildete CSF.

8. Störungstheorie, CSF-Selektion und approximative natürliche Orbitale

Eine Alternative zu der approximativen Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung mit Hilfe des Variationsprinzips sind störungstheoretische Verfahren. Dabei wird der Hamiltonoperator in einen Operator nullter Ordnung und einen Störoperator aufgeteilt. Das Eigenwertproblem des ungestörten Operators $\hat{H}^{o}$ wird als gelöst vorausgesetzt, d.h. man kennt bereits einen kompletten Satz von Eigenfunktionen $\{\Phi\}$ von $\hat{H}^{o}$:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H}^{o} + \hat{H}' \qquad \hat{H}^{o}\Phi_i = E_i\Phi_i \tag{22}$$

Dann wählt man eine dieser Funktionen als Funktion nullter

Ordnung $\Psi_o = \Phi_o$ mit der Energie E_o. Nach dem Formalismus der Störungsrechnung für nicntentartete Zustände erhält man die Korrekturen für die Energie und für die Wellenfunktion:

$$E = E_o + \sum_{i=o} \frac{|H'_{io}|^2}{E^o - E_i} \qquad (23)$$

$$\Psi = \Psi_o + \sum_{i=o} C_i \Phi_i \quad \text{mit} \quad C_i = \frac{H'_{io}}{E_o - E_i}$$

Eine Schwierigkeit besteht in der Wahl von $\hat{H}^o$ und $\hat{H}'$, d.h. in der Art der Aufteilung des gesamten Hamiltonoperators. Eine populäre Aufteilung wurde von Moller und Plesset <11> vorgeschlagen:

$$\hat{H}' = \hat{\mathcal{H}} - \hat{H}_{HF} \qquad (24)$$

Bei diesem Verfahren treten im Nenner der Summe in (23) die Differenzen von HF-Orbitalenergien auf. Weniger anschaulich, aber für die praktische Anwendung im Rahmen eines störungstheoretischen CI-Ansatzes besser geeignet ist die Aufteilung nach Epstein und Nesbet <12>. Diese läuft ebenfalls auf die Lösung der Matrixgleichung (5) hinaus, wobei die Matrix $\underset{\sim}{H}$ jetzt jedoch die in Abb.4 schematisch angegebene Form I hat:

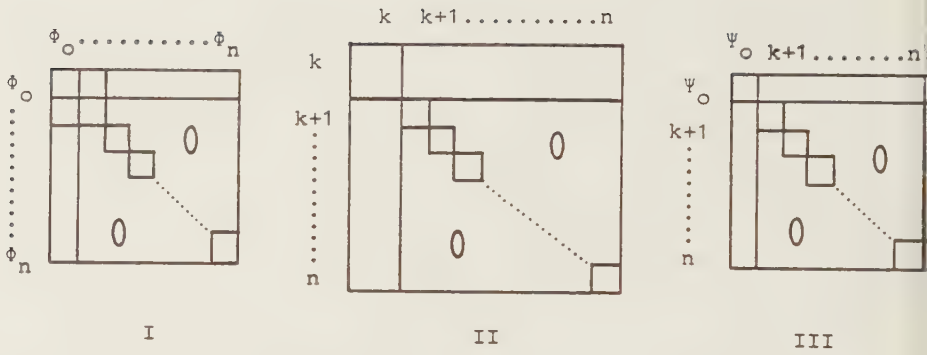


Abb.4 Schematische Darstellung der Hamiltonmatrizen bei Anwendung der A_o Methode (I), der B_k Methode (II) und der A_k Methode (III).

Alle Matrixelemente außer der ersten Spalte/Zeile und der Hauptdiagonale sind also gleich Null. Dieses Verfahren wird in der Literatur <13> als A_o Methode bezeichnet, da hier nur eine Komponente, nämlich Φ_o in der Funktion nullter Ordnung enthalten ist. Dies ist jedoch nicht mit einem MR-CI-Ansatz vereinbar, der in aller Regel notwendig ist. Eine Variante des störungstheoretischen Verfahrens, die diese Tatsache berücksichtigt ist die sog. B_k Methode, bei der jetzt k von den Eigenfunktionen des ungestörten Hamiltonoperators zur Funktion nullter Ordnung zusammengefaßt werden. Diese besteht jetzt ganz im Sinne des MR-CI-Ansatzes aus k CSF-Komponenten. Die zugehörige Matrix $\underset{\sim}{H}$ hat dann die in der Abb.4 angegebene Form II. Bei der B_k Methode kann sich Ψ_o unter dem Einfluß der Störung neu adjustieren. Setzt man dagegen für Ψ_o eine zu Anfang ein für allemal ausgerechnete Linearkombination der k CSF-Komponenten ein, kommt man zur sog. A_k Methode, mit der $\underset{\sim}{H}$-Matrix

vom Typ III.

Angesichts der riesigen Dimensionen der in der Praxis auftretenden Matrizen bringen die störungstheoretischen CI Methoden, bei denen die meisten Matrixelemente gleich Null gesetzt werden, im Vergleich zur Variationsmethode eine drastische Einsparung des Rechenaufwands. Nach der Lösung des Matrixeigenwertproblems (5) kann aus dem Eigenvektor c die reduzierte 1-Partikel Dichtematrix zunächst in der Basis der Orbitale und dann in der AO-Basis berechnet werden. Die Diagonalisierung der Letzteren liefert die ANO's, die man dann für eine CI-Variationsrechnung als idealen Orbitalsatz verwenden kann.

Mit denselben störungstheoretischen Methoden kann auch die bereits erwähnte CSF-Selektion erfolgen. Dabei geht es ja um die Prüfung von CSF's hinsichtlich ihres Gewichts in der gesamten CI-Expansion (3). Dazu wird jeweils die Störungs-CI-Matrix in der Basis der zu prüfenden CSF's und der Funktion nullter Ordnung berechnet und das zugehörige Eigenwertproblem gelöst. Aus dem Eigenwert kann dann z.B. die Energiedepression bezüglich Ψ_o bestimmt werden und auf dieser Basis eine Selektion erfolgen. In diesem Zusammenhang soll nocnmals auf die Eigenschaft der natürlichen Orbitale hingewiesen werden, zur schnellstmöglicnen Konvergenz der CI-Expansion zu führen. In Abb.5 ist für eine NO- bzw. MO-Basis der Anteil der Korrelationsenergie in Prozent als Maß für die Qualität der Rechnung gegen die Zahl der eingesetzten CSF's aufgetragen:

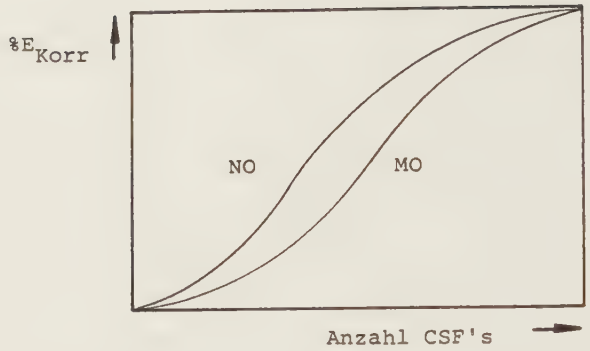


Abb.5 Prozentualer Anteil der erhaltenen Korrelationsenergie in Abhängigkeit von der Zahl verwendeter CSF's mit NO- bzw. MO-Basis.

Daraus ist ersichtlich, daß der Vorteil der NO's dann am meisten zur Geltung kommt, wenn die CSF-Selektion so durchgeführt wird, daß etwa ein Viertel aller möglichen CSF's eingesetzt wird.

B. Semiempirische Näherungsverfahren

1. Ab Initio Verfahren und semiempirische Approximationen

Werden in einer quantenchemischen Berechnung von Moleküleigenschaften alle Elektronen des Moleküls einbezogen und alle in der AO-Basis auftretenden Integrale exakt berechnet, spricht man von einem Ab Initio Verfahren. Diese Bezeichnung darf jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, daß es sich auch in diesem Fall um eine Approximation handelt, denn auch Ab Initio Verfahren beruhen auf der Born-Oppenheimer-Näherung, berück-

sichtigen keine relativistischen Effekte und benützen notwendigerweise einen limitierten Basissatz. Genügend genaue Ab Initio Rechnungen unter Einbeziehung von CI sind sehr aufwendig und können nur mit den modernsten gegenwärtig zur Verfügung stehenden Rechenanlagen bewältigt werden. Dies gilt auch dann noch, wenn die beschriebenen Methoden zur Reduktion des Rechenaufwands von CI-Kalkulationen zum Einsatz kommen. Da der Rechenaufwand (d.h. Rechenzeit und Speicherkapazität) mit der Anzahl der Basisfunktionen stark anwächst und somit von der Anzahl der Atome aber auch von der Zahl der Elektronen im Molekül abhängt, ist eine Ab Initio Berechnung mittelgroßer organischer Moleküle (d.h. mehr als 10 Atome und mehr als 30 Elektronen) zur Zeit praktisch nicht durchführbar. Tab.2 soll am Beispiel der Zahl der Zweielektronenintegrale eine Vorstellung über das Anwachsen des Rechenaufwands in Abhängigkeit von der Zahl der Basisfunktionen vermitteln:

Tab.2 Anwachsen der Zahl auftretender Zweielektronenintegrale als Funktion der Zahl n der Basisfunktionen.

n	$\langle \mu\nu \mid \sigma\lambda \rangle$
10	1 540
30	108 345
50	813 450
100	12 753 775
200	202 015 050

Um quantenchemische Berechnungen auch noch an mittelgroßen und großen, also den experimentellen Chemiker interessierenden Molekülen durchführen zu können und damit die Interpretation

der entsprechenden chemischen und physikalischen Eigenschaften zu ermöglichen, kann man drei Maßnahmen ergreifen:

a) Man beschränkt sich auf die Behandlung der chemisch relevanten Valenzelektronen und betrachtet die Elektronen der inneren Schalen, die sog. "Core-Elektronen" als Punktladungen, die mit dem Atomkern zusammenfallen und mit diesem den Atomrumpf oder "Core" bilden. Diese Näherung wird als Valence Electron Approximation (VEA) bezeichnet.

b) Man verwendet einen minimalen Basissatz (MBS), d.h. im LCAO Ansatz wird pro besetztes AO nur eine Basisfunktion, meist ein STO, eingesetzt. In Kombination mit der VEA spricht man dann auch vom Valence Basis Set (VBS).

c) Man vernachlässigt einen Großteil der Basisintegrale, vor allem der Zweielektronenintegrale, ganz, ersetzt andere durch justierte Parameter und berechnet nur einen geringen Teil theoretisch. Diese zum Teil drastischen Vereinfachungen hofft man durch eine geeignete Wahl der Parameter, die mit Hilfe experimenteller Daten oder auch Resultaten von Ab Initio Rechnungen geeicht werden, größtenteils kompensieren zu können.

2. Integraltypen

Der elektronische Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}$ kann in einen Einelektronenanteil und in einen Zweielektronenanteil aufgespalten werden:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i \hat{h}(i) + \sum_{i<j} \hat{g}(i,j) \qquad (1)$$

Der Einelektronenoperator, der im Rahmen der VEA als Core-Hamiltonoperator bezeichnet wird, kann weiter in den Anteil der kinetischen Energie $\hat{T}(i)$ und den Anteil der potentiellen Energie der Elektron-Core-Anziehung $\hat{V}_A(i)$, also der Wechselwirkung zwischen dem Elektron i und dem Rumpf des Atoms A, zerlegt werden:

$$\hat{h}(i) = \hat{T}(i) - \sum_A \hat{V}_A(i)$$

$$\text{mit } \hat{T}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \qquad \text{und } \hat{V}_A(i) = \frac{Z_A^{core}}{R_{Ai}} \qquad (2)$$

Die in der AO-Basis auftretenden Ein- und Zweielektroneninte-grale dieser Operatoren lassen sich in 1-, 2-, 3- und 4-Zentrenintegrale unterteilen:

Integrale der kinetischen Energie (1-, 2-Zentrenintegrale)

$$\langle \mu | \hat{T} | \nu \rangle$$

Elektron-Kern-Anziehungsintegrale (1-, 2-, 3-Zentrenintegrale)

$$\langle \mu | \hat{V}_A | \nu \rangle$$

Diese werden zu den Integralen des Core-Hamiltonian kombiniert:

$$\langle\mu|\hat{T} - \sum_A \hat{V}_A|\nu\rangle = \langle\mu|\hat{h}|\nu\rangle$$

Elektronenwechselwirkungsintegrale (1-, 2-, 3-, 4-Zentrenintegrale)

$$\langle\mu\nu|\sigma\lambda\rangle$$

3. Die ZDO-Näherung und ihre Konsequenzen

Der Aufwand zur Berechnung der einzelnen Integrale in der AO-Basis ist insbesondere für die Mehrzentrenintegrale beträchtlich. Bei der Verwendung einer STO-Basis sind diese Integrale oft sogar nur durch numerische Integration zugänglich. Zur Berechnung eines Vierzentrenintegrals über STO's muß z.B. etwa 30-mal mehr Rechenzeit aufgewendet werden, als für die Berechnung eines Einelektronen-Zweizentrenintegrals. Bei großen Molekülen machen die Zweielektronenintegrale die größte Zahl aller Integrale aus. Eine drastische Reduktion vor allem dieser Integrale bringt die sog. "Zero Differential Overlap" Näherung (ZDO) mit sich. Die differentielle Überlappung $\phi_\mu\phi_\nu d\tau$ zweier Basisfunktionen wird Null gesetzt, falls es sich um verschiedene Funktionen handelt:

$$\phi_\mu\phi_\nu d\tau = \phi_\mu^2\delta_{\mu\nu}d\tau \qquad (3)$$

Für die Zweielektronenintegrale gilt damit:

$$\langle\mu\nu|\sigma\lambda\rangle = \langle\mu\nu|\mu\nu\rangle\delta_{\mu\sigma}\delta_{\nu\lambda} \qquad (4)$$

Diese Näherung hat jedoch zur Folge, daß die Resultate der quantenchemischen Berechnung nicht mehr invariant gegenüber einer Rotation des Molekülkoordinatensystems sind <14>. Wie von Pople <14> gezeigt wurde, wird diese Invarianzbedingung von drei Integralschemata erfüllt, die sich im Grad der ZDO-Approximation unterscheiden und unter den Bezeichnungen CNDO, INDO und NDDO bekannt geworden sind. In der vorliegenden Arbeit kommt das INDO Schema zur Anwendung, bei dem die ZDO Approximation lediglich auf die Zweielektronenmehrzentrenintegrale angewandt wird, während alle Zweielektroneneinzentrenintegrale explizit berücksichtigt werden. Von den Zweielektronenmehrzentrenintegralen verbleiben demnach nur die Zweielektronenzweizentrenintegrale

$$\langle \mu\nu | \mu\nu \rangle = \langle s_A s_B | s_A s_B \rangle = \gamma_{AB} \qquad (5)$$

die über sphärisch symmetrische s-Orbitale s_A und s_B an den Zentren A und B zu berechnen sind. Das Integral γ_{AB} kann physikalisch als die mittlere Abstoßung zwischen irgendeinem Elektron an Atom A und irgendeinem Elektron an Atom B interpretiert werden und hängt somit nur von der Natur der Atome A und B ab.

Die ZDO-Näherung wirkt sich jedoch auch auf die Einelektronenintegrale aus:

a) Die Diagonalelemente bleiben nach ZDO alle erhalten. Hier faßt man gewöhnlich den Anteil der kinetischen Energie und die Wechselwirkung des Elektrons i mit dem Rumpf von Atom A zu einem Einzentrenterm $U_{\mu\mu}$ zusammen:

$$\langle\mu|\hat{h}|\mu\rangle = U_{\mu\mu} - \sum_{B\neq A}\langle\mu|\hat{V}_B|\mu\rangle$$
$$\text{mit } U_{\mu\mu} = \langle\mu|-\tfrac{1}{2}\nabla^2 - \hat{V}_A|\mu\rangle \qquad (6)$$

Das Matrixelement $U_{\mu\mu}$ des sog. lokalen Rumpfhamiltonoperators ist die Energie eines Elektrons in ϕ_μ am Kern A im Feld des Rumpfs von A und stellt somit eine rein atomare Größe dar. Der Zweizentrenterm $-\sum_{B\neq A}\langle\mu|\hat{V}_B|\mu\rangle$ enthält die elektrostatische Wechselwirkung eines Elektrons in ϕ_μ am Kern A mit den Rümpfen aller anderen Atome B. Aus derselben Invarianzforderung wie bei den Zweielektronenintegralen müssen alle Integrale des Typs $\langle\mu|\hat{V}_B|\mu\rangle$ ebenfalls ausschließlich über sphärisch symmetrische s-Orbitale ausgerechnet werden. Sie sind somit für alle ϕ_μ gleich und hängen nur von der Natur der Atome A und B ab. Diese Integrale, die man mit dem Symbol V_{AB} bezeichnet, entsprechen der Wechselwirkung irgendeines Valenzelektrons am Kern A mit dem Rumpf von B. In diesem Zusammenhang ist auch folgende physikalische Interpretation von Bedeutung: Nimmt man an, daß die Orbitale des Atoms B mit Elektronen gefüllt sind, sodaß dort eine bestimmte Elektronendichte P_B vorliegt, ergibt sich die gesamte Wechselwirkungsenergie $E_{\mu A,B}$ eines Elektrons in ϕ_μ am Kern A mit dem Atom B als Differenz von zwei Beiträgen: Der Anziehung zwischen dem Elektron in ϕ_μ und dem Rumpf von B und der Abstoßung zwischen diesem Elektron und den einzelnen Elektronen in den Orbitalen von Atom B. Mit der nach ZDO definierten mittleren Elektronenabstoßungsenergie γ_{AB} folgt somit:

$$E_{\mu A,B} = P_B\gamma_{AB} - V_{AB} \qquad (7)$$

Definiert man die Nettoladung des Atoms B als

$$Q_B = Z_B^{core} - P_B \qquad (8)$$

läßt sich diese Wechselwirkungsenergie auch schreiben als

$$E_{\mu A,B} = -Q_B\gamma_{AB} + (Z_B^{core}\gamma_{AB} - V_{AB}) \qquad (9)$$

Der Term $-Q_B\gamma_{AB}$ entspricht dem Potentialeffekt an B auf Grund von dessen Gesamtladung und wird Null, wenn dieses Atom in der molekularen Umgebung neutral ist. Der zweite Term $Z_B^{core}\gamma_{AB}-V_{AB}$ ist die Differenz zwischen dem Wechselwirkungspotential der Valenzelektronen an A und B und dem Potential auf Grund der Wechselwirkung eines Valenzelektrons an A mit dem Rumpf des Atoms B. Diese Größe wird als Penetrationsintegral bezeichnet und bei den meisten semiempirischen Methoden dadurch vernachlässigt, daß $V_{AB}=Z_B^{core}\gamma_{AB}$ gesetzt wird.

b) Die Nichtdiagonalelemente $\langle\mu|\hat{h}|\nu\rangle$ würden bei voller Anwendung von ZDO alle vernachlässigt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß auf der Basis dieses Ansatzes äußerst unbefriedigende Resultate erzielt werden und man darum diesen Integralen endliche Werte zuordnen muß. Man hat hier jedoch 1- und 2-Zentrenintegrale zu unterscheiden. Bei den Ersteren verschwinden bei Verwendung von Basisorbitalen des s-, p-, d-,... Typs die Beiträge des lokalen Rumpf-Hamiltonoperators $U_{\mu\mu}$ aus Symmetriegründen, während die 2-Zentren Elektron-Kern-Anziehungsintegrale in einer zu den Zweielektronenintegralen konsistenten Weise gleich Null gesetzt werden können:

$$h_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} - \sum_{B\neq A} \langle\mu|\hat{V}_B|\nu\rangle = 0 \qquad (10)$$

Damit bleiben nur die 2-Zentrenintegrale übrig, die endliche

Werte annehmen müssen, da sie für die Beschreibung von bindenden und antibindenden Wechselwirkungen in einem Molekül von entscheidender Bedeutung sind. Ihre Vernachlässigung führt zu völlig unbrauchbaren, physikalisch und chemisch unsinnigen Ergebnissen. Man zerlegt diese Integrale in einen Teil, der nur von den Atomen A und B abhängt und den der restlichen Atome:

$$h_{\mu\nu} = \langle\mu|-\tfrac{1}{2}\nabla^2 - \hat{V}_A - \hat{V}_B|\nu\rangle - \sum_{C\neq A,B} \langle\mu|\hat{V}_C|\nu\rangle \qquad (11)$$

Der zweite Term enthält die 3-Zentren Elektron-Kern-Anziehungsintegrale und wird wieder in konsistenter Weise gleich Null gesetzt. Der erste Term hängt nur von der direkten Umgebung des Elektrons ab und ist ein Maß für die Absenkung der Energie durch ein Elektron, das sich gleichzeitig im elektrostatischen Feld zweier Rümpfe befindet. Man nennt diese Integrale Resonanzintegrale und bezeichnet sie mit dem Symbol $\beta_{\mu\nu}$. In vielen semiempirischen Verfahren werden diese Resonanzintegrale gemäß der von Mulliken <15> eingeführten Näherung den entsprechenden Überlappungsintegralen proportional gesetzt.

II. Problemstellung

Meine Aufgabe im Rahmen dieser Dissertation bestand in der Mitwirkung bei der Entwicklung einer Strategie zur Durchführung von Valenzschalen-CI-Kalkulationen (VSCI) auf der Grundlage der in der Einführung vorgestellten Methoden und deren programmiertechnische Realisierung sowie in der Parametrisierung des zu Grunde liegenden semiempirischen Modells.

A. Theoretische und programmiertechnische Probleme bei der Entwicklung eines CI-Programms

1. Globale Strategie einer CI-Rechnung

Die Zielsetzung dieses Projekts bestand in der Entwicklung eines in FORTRAN geschriebenen Computerprogramms zur Durchführung von VSCI-Kalkulationen, bei dem die modernsten theoretischen Methoden implementiert sind. Dabei werden an das Programm eine Reihe von Anforderungen gestellt. Die verwendeten Algorithmen sollen durch spezielle Programmiertechniken und modularen Aufbau leicht modifizierbar sein. Die Implementierung der von der Theorie vorgegebenen Methoden soll in möglichst voller Allgemeinheit erfolgen, d.h. keine Vielzahl von Sonderversionen für bestimmte Spezialfälle sowie der möglichst weitgehende Verzicht auf die besondere Berücksichtigung der Tatsache, daß ein semiempirisches Modell als Grundlage dient. Dadurch sollte es im Prinzip möglich sein, große Teile des CI-Algorithmus später auch für Ab Initio Kalkulationen einzusetzen. Rechenzeit und Speicherbedarf müssen durch Entwicklung von effizienten Algorithmen für die einzelnen Unterprobleme

optimiert werden. Der Input des Programms muß so einfach sein, daß das Programm in Zukunft auch von experimentellen Chemikern als "black box" verwendet werden kann, wie dies heute bereits bei HF-SCF Programmen der Fall ist. Der Ablauf der Kalkulation soll also durch eine geringe Zahl von Steuerparametern beeinflußt werden, mit denen der Benutzer beispielsweise entscheidet, ob eine volle oder limitierte, gegebenenfalls MR-CI-Rechnung durchgeführt werden soll und ob diese MO's oder ANO's aus einer Störungsrechnung als Orbitalsatz verwendet. Weitere wichtige Entscheidungen über den geeigneten Weg der Kalkulation hat das Programm dann selbstständig zu treffen, wie z.B. die Auswahl geeigneter Konfigurationen mit ihren CSF's für die Funktion nullter Ordnung, die Identifikation der elektronischen Struktur des vorliegenden Systems als offene oder geschlossene Schale oder die Prüfung, ob eine RHF-Kalkulation möglich ist. Falls diese nicht durchführbar ist oder an Konvergenzproblemen scheitert, stellt sich das theoretische Problem, welcher Orbitalsatz an Stelle der normalerweise verwendeten HF-SCF-MO's für den störungstheoretischen CI-Ansatz verwendet werden kann. Erst aus dessen Resultat erhält man ja die ANO's, die dann als Basis für die eigentliche CI-Variationsrechnung dienen. Auch in diesem Fall soll das Programm automatisch einen geeigneten Weg zur Lösung des CI-Problems einschlagen.

2. Generierung und Speicherung der CSF's

Den CSF's kommt eine Schlüsselstellung zu, da sie die Grundlage der gesamten Kalkulation bilden. Zu ihrer Konstruktion innerhalb des Programms benötigt man zunächst einen Algorithmus, der die gewünschten Konfigurationen und die daraus resultierenden Slaterdeterminanten in einer systematischen und völlig allgemeinen Weise generiert. Diese Generierung hat so zu erfolgen, daß alle Determinanten einer Konfiguration blockweise auftreten, da dies die spätere Konstruktion der CSF's erleichtert, wobei Duplikationen von Determinanten ausgeschlossen werden müssen. Besondere Bedeutung kommt der internen Repräsentation der Konfigurationen und Determinanten zu. Wegen deren, selbst bei limitierter CI, sehr großen Zahl muß die interne Darstellung in äußerst ökonomischer Weise erfolgen. Außerdem sollte man bei ihrer Wahl die Tatsache berücksichtigen, daß die Konfigurationen und Determinanten im weiteren Verlauf der Kalkulation in vielfältiger Weise manipuliert werden müssen. Die interne Repräsentation sollte es demnach ermöglichen, daß diese Manipulationen in effizienter Weise durchgeführt werden können, da dies dann die gesamte Kalkulation beschleunigt.

Das nächste Problem besteht in der Konstruktion von Eigenfunktionen der Operatoren $\hat{S}_z$ und $\hat{S}^2$ in der Basis der Slaterdeterminanten. Da die Determinanten aus verschiedenen Konfigurationen bezüglich dieser Operatoren nichtwechselwirkende Unterräume darstellen, kann man diese Konstruktion für die Unterräume jeweils separat durchführen. Ein beliebiges Produkt von α- und β-Spinfunktionen ist bereits eine Eigenfunktion des $\hat{S}_z$-Operators und somit gilt dies auch für Slaterdeterminanten.

Da der Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}$ keine magnetischen Terme enthält genügt es, nur Slaterdeterminanten mit dem kleinsten positiven Eigenwert von $\hat{S}_z$ explizit zu behandeln, also für eine gerade Elektronenzahl solche mit $M_S=0$ und für eine ungerade Elektronenzahl solche mit $M_S=\frac{1}{2}$. Diese Tatsache muß natürlich bei dem Generierungsalgorithmus berücksichtigt werden.

Slaterdeterminanten sind jedoch im allgemeinen noch keine Eigenfunktionen von $\hat{S}^2$. Aus der Literatur <1> sind verschiedene Verfahren bekannt, wie diese Eigenfunktionen erhalten werden können. Dabei eignen sich jedoch nur wenige für eine programmiertechnische Realisierung. Aus der Tatsache, daß sich die CSF's als Produkt eines reinen Raumanteils und eines reinen Spinanteils formulieren lassen, kann der Schluß gezogen werden, daß die Lösung des $\hat{S}^2$-Problems nicht notwendigerweise auf der Basis von Slaterdeterminanten erfolgen muß. Hier stellt sich die Frage, ob dieses Problem nicht bereits vor Eintritt in den eigentlichen Generierungsprozess ein für allemal auf der Ebene reiner Spinfunktionen gelöst werden und dadurch die CSF-Konstruktion erheblich beschleunigt werden kann.

Den letzten Schritt bildet die Konstruktion von Eigenfunktionen der Symmetrieoperatoren $\hat{R}_i$ der molekularen Punktgruppe in der zuvor erhaltenen Multiplettbasis und deren anschließende Rücktransformation in die Determinantenbasis. Verwendet man zum Aufbau der Slaterdeterminanten einen Satz von Orbitalen, die zu irreduziblen Repräsentationen der entsprechenden abelschen Gruppe oder Untergruppe gehören, so sind diese Slaterdeterminanten selbst bereits Eigenfunktionen der dort auftretenden Operatoren. Ihre irreduzible Repräsentation ergibt sich dabei aus dem direkten Produkt der Repräsentationen der

verwendeten Orbitale.

Zur vollständigen Charakterisierung der Eigenfunktionen des Hamiltonoperators für Moleküle in nichtabelschen Gruppen benötigt man neben den Operatoren der abelschen Untergruppe in jedem Fall genau einen weiteren Symmetrieoperator der vollen Gruppe. Dabei tritt jedoch das Problem auf, daß dieser Operator nicht mit allen Operatoren der abelschen Untergruppe kommutiert und auch im allgemeinen nichthermitisch ist. Wie dieses Problem auf der Grundlage des von Buenker und Peyerimhoff <16> entwickelten gruppentheoretischen Formalismus im Prinzip gelöst werden kann, konnte ich bereits in meiner Diplomarbeit <17> zeigen. Es musste jedoch noch eine programmiertechnische Realisierung für das dort beschriebene Verfahren gefunden werden. Eine wichtige Frage stellt dabei die Speicherung der CSF's nach Rücktransformation in die Determinantenbasis dar. Jede CSF ist durch einen Satz von Koeffizienten und die zugehörigen Slaterdeterminanten charakterisiert. Da die Zahl der CSF's im allgemeinen sehr groß ist, muß diese Information auf einem externen Speichermedium untergebracht werden und zwar so, daß sie bei Bedarf in möglichst einfacher Weise wiedergefunden werden kann.

3. Berechnung der CI-Matrix und das CI-Eigenwertproblem

Bei der Aufstellung der Hamiltonmatrix in der CSF-Basis werden zunächst die Matrixelemente in der Determinantenbasis benötigt:

$$H^{*}_{LK} = H_{KL} = \langle \Phi_K | \hat{\mathcal{H}} | \Phi_L \rangle = \sum_{ij} a_{iK} a_{jL} \langle \Delta_i^K | \hat{\mathcal{H}} | \Delta_j^L \rangle \qquad (1)$$

Diese sind mit Hilfe der Slaterregeln zugänglich, nehmen aber sehr viel Rechenzeit in Anspruch. Aus der Tatsache, daß im allgemeinen die Slaterdeterminanten einer gegebenen Konfiguration Anlaß zu mehreren CSF's geben, folgt, daß dieselben Matrixelemente über Determinanten immer wieder neu berechnet werden müßten, wenn man diejenigen über CSF's einfach nacheinander ausrechnet. Dies wird an Hand der in Abb.6 gezeigten schematischen Darstellung einer CI-Matrix in der Determinanten- bzw. CSF-Basis deutlich:

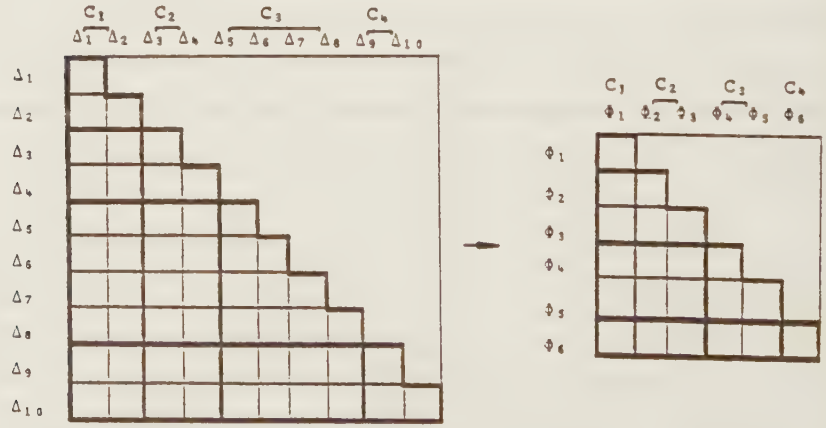


Abb.6 Schematische Darstellung einer CI-Matrix in Determinanten- bzw. CSF-Basis.

Ein derartiges Vorgehen würde jedoch zu so hohen Rechenzeiten führen, daß die gesamte CI-Kalkulation für größere Systeme an dieser Tatsache scheitern müßte. Es muß also ein Algorithmus gefunden werden, der die Berechnung der CI-Matrix über CSF's ohne die Mehrfachberechnung von identischen Matrixelementen über Slaterdeterminanten ermöglicht. Dabei tritt als zusätzliche Komplikation die Dimension dieser Matrix auf, die im allgemeinen derart groß ist, daß sie nicht mehr im Hauptspeicher eines Rechners gehalten und manipuliert werden kann, sondern in geeigneter Weise auf einem externen Speichermedium untergebracht werden muß <18>. Der Algorithmus sollte ferner die Tatsache berücksichtigen, daß es als Konsequenz der Slaterregeln keine Matrixelemente zwischen CSF's aus Konfigurationen gibt, die sich in der Besetzung von mehr als zwei Orbitalen unterscheiden. Es treten also in einer CI-Matrix im allgemeinen zahlreiche recnteckige Blöcke von Nicntdiagonalelementen auf, die alle gleich Null sind. Diese sollten bereits vor ihrer Berechnung identifiziert werden, da so erheblich Rechenzeit eingespart werden kann. Außerdem ist es angesichts der großen Dimension der CI-Matrix ökonomisch, Matrixelemente, die gleich Null sind, gar nicht zu speichern. Dies führt aber zwangsläufig zu Problemen bei der Manipulation der Indices der verbleibenden Matrixelemente.

Sobald die gesamte CI-Matrix berechnet worden ist, folgt als nächster Schritt die Lösung des Matrixeigenwertproblems. Da hierzu in jedem Fall die Elemente der Matrix wieder benötigt werden, muß bereits der Algorithmus zur Berechnung und Speicherung der Matrix eine effiziente Methode implizieren, diese von der externen Speichereinheit wieder in den Hauptspeicher

zurückzuholen, d.h. die Probleme der Berechnung der CI-Matrix und die Lösung des zugehörigen Matrixeigenwertproblems müssen bei der Entwicklung des Algorithmus im Zusammenhang gesehen werden.

Das CI-Eigenwertproblem selbst zeichnet sich durch einige charakteristische Eigenschaften aus, die eine Anwendung von Standardmethoden ausschließt <19>: So kann die Dimension der Hamiltonmatrix in der Größenordnung von 10^3-10^4 liegen. Bis zu 80% ihrer Matrixelemente sind Null, d.h. es handelt sich um eine sog. "sparse matrix". Sie wird von der Hauptdiagonalen dominiert, da viele Zustände bereits durch eine CSF gut beschrieben werden. Daraus folgt häufig, daß der Eigenvektor (meist wird nur der tiefste Eigenwert samt Eigenvektor berechnet) von einer großen Komponente dominiert wird.

B. Das Parameterproblem

1. Semiempirische Modelle und Korrelationsenergie

Bei praktisch allen bisher bekannten semiempirischen Methoden handelt es sich um approximative HF-SCF Verfahren, da sie zu einer Zeit entwickelt wurden, als Ab Initio HF-SCF Kalkulationen für größere Moleküle noch nicht durchgeführt werden konnten. Heute ist eine ähnliche Situation in Bezug auf Ab Initio CI Verfahren entstanden, die bisher auch nur für relativ kleine Systeme anwendbar sind. Da andererseits der Einschluß von CI in eine quantenchemische Rechnung unbedingt nötig ist, wenn man chemische Reaktionen beschreiben, also Potentialhyperflächen berechnen will, entstand so die Motivation für die Entwicklung eines semiempirischen CI-Programms.

Der Grund für die Notwendigkeit, über die HF-SCF Verfahren hinauszugehen und CI-Methoden anzuwenden, liegt in der seit langem bekannten Tatsache, daß alle auf dem HF-Modell beruhenden Verfahren homolytische Dissoziationsvorgänge falsch beschreiben und damit zur Berechnung von Potentialhyperflächen völlig unbrauchbar sind. Dies ist eine Folge der generellen Defekte des Hartree-Fock Modells, das zwar die Korrelation der Bewegung von Elektronen mit parallelem Spin (Fermi-Korrelation) korrekt beschreibt, nicht aber diejenige von Elektronen mit entgegengesetztem Spin (Coulomb-Korrelation). Die Differenz zwischen der nach dem HF-Modell unter der Annahme eines kompletten Basissatzes berechneten Energie, dem sog. HF-Limit und der exakten Lösung der nichtrelativistischen Schrödingergleichung innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung wird als Korrelationsenergie bezeichnet:

$$E_{KORR} = E_{EXAKT} - E_{HF\text{-}LIMIT} \qquad (1)$$

Bei den bisher bekannten semiempirischen HF-SCF Verfahren hat die Korrelationsenergie jedoch keine derart eindeutig mathematisch zu formulierende Bedeutung: Hier werden ja auf dem HF-Niveau eine Reihe der auftretenden Integrale durch experimentell justierte Parameter ersetzt und enthalten dadurch in nicht überschaubarer Weise bereits Korrelations- und sogar relativistische Effekte. Der Versuch, derartige Kalkulationen durch nachträgliches "Aufpfropfen" einer CI-Rechnung zu verbessern, ist daher nicht sinnvoll. Für die Parametrisierung eines semiempirischen CI-Verfahrens muß ein anderer Weg eingeschlagen werden. Die Justierung der Parameter am Experiment darf hier nicht auf dem HF-Niveau erfolgen, sondern muß auf der Ebene einer vollen CI-Rechnung durchgeführt werden. Die Parameter beziehen sich dann also auf die innerhalb des gegebenen Modells bestmögliche Wellenfunktion. Dadurch ist es möglich, eine modellinterne Korrelationsenergie zu definieren, die die Differenz zwischen den Ergebnissen einer HF-Rechnung und einer CVSCI-Rechnung mit diesen Parametern darstellt:

$$E_{KORR} = E_{CVSCI} - E_{HF} \qquad (2)$$

Bei einer Limitierung der CI-Expansion wird dann nur ein Teil dieser Korrelationsenergie erhalten. Die Höhe dieses Anteils an erhaltener Korrelationsenergie kann so als Kriterium bei der Beurteilung der verschiedenen möglichen CI-Verfahren dienen.

2. Wahl des Modells und seine Parametrisierung

Das für eine CVSCI-Rechnung zu fordernde qualitativ korrekte Dissoziationsverhalten ist offenbar nur dann gewährleistet, wenn auch die Endprodukte der Dissoziation, nämlich die freien Atome selbst, qualitativ korrekt beschrieben werden. Wie bekannt <14>, wird diese Forderung von der ZDO-Approximation in ihrer extremsten Form, wie sie im CNDO-Integralschema zur Anwendung kommt, nicht erfüllt. Man benötigt daher mindestens ein INDO-Integralschema <20> oder eine geeignete Variante davon, welche den bereits erwähnten Invarianzbedingunen genügt. Das Problem der Parametrisierung zerfällt somit in drei Teilaspekte.

(1) Ermittlung der empirischen Einzentrenintegrale durch optimale Anpassung der berechneten Energiedifferenzen an spektroskopisch bekannte Zustände der betreffenden Atome. Hierfür existierte bereits zu Beginn meiner Arbeit ein Programm ATOMCI, das unter maximaler Ausnützung aller Symmetrien CVSCI-Kalkulationen an Atomen mit s und p Valenzorbitalen erlaubt und das von mir später mit einem Satz von Optimierungsroutinen zusammengekoppelt wurde. An der Ausarbeitung der Theorie für ATOMCI war ich nicht beteiligt; im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden daher die Ergebnisse als gegeben betrachtet. Die Zahlenwerte (in eV) der Einzentrenparameter sind der in Tab.3 zum Teil reproduzierten BLOCK DATA Unterroutine aus dem SNOSCI Programm zu entnehmen, wo sie in den mit der Ordnungszahl (H bis F) indizierten Vektoren WWW, DDD, F2 und G1 abgespeichert sind. Tab.3 enhält ferner Zahlenwerte aus den ATOMCI Kalkulationen, die es mit Hilfe sehr einfacher, hier nicht näher zu

diskutierender Formeln erlauben, Atomenergien für alle innerhalb der Valenzschale möglichen Zustände ohne explizite ATOMCI Kalkulation zu berechnen (abgespeichert in den doppelt indizierten Variablen Q1 und Q2). Auf diese Weise ist es durch Wahl geeigneter Steuerparameter möglich, molekulare Bindungsenergien auf einen Energienullpunkt zu beziehen, bei dem sich eines oder mehrere der beteiligten Atome nicht im Grundzustand befinden. Analoge Information zur Berechnung von Hartree-Fock Bindungsenergien, allerdings stets relativ zu den atomaren Hartree-Fock Energien im Grundzustand, sind in QHF enthalten. Von entscheidender Bedeutung für meine eigene Arbeit war der Umstand, daß es sich bei allen diesen Zahlen um "echte" Atomparameter handelt, d.h. um solche, die von der speziellen Wahl des Slaterexponenten für die verwendeten Basisorbitale unabhängig sind. Der Slaterexponent kann daher im Rahmen des verwendeten Modells als ein reiner Bindungsparameter aufgefaßt und ausgenutzt werden.

(2) Wahl einer "geeigneten" INDO-Variante für die Zweizentrenintegrale und die darin auftretenden Parameter. Das in Anführungszeichen gesetzte Adjektiv soll andeuten, daß es sich hierbei sozusagen um den nichtwissenschaftlichen Aspekt des Parametrisierungsproblems handelt, denn trotz der Einschränkung der Rotationsinvarianz ist eine sehr große, genaugenommen sogar unendlich große Zahl derartiger Varianten denkbar. Da die semiempirische Natur der Theorie eine rigorose Ableitung der Formeln grundsätzlich vereitelt, kann man sich zwar auf theoretische Plausibilitätsargumente berufen, muß sich aber letzten Endes an Testrechnungen orientieren.

Tab.3 Atomabhängige Parameter aus der BLOCK DATA Unterroutine des Programms SNOSCI.

```
C
C                              ATOM DEPENDENT PARAMETERS
C
C                        H          HE         LI          BE          B
C                        C                     N           O           F
C
      DATA SLEXP    /   0.70097 ,0.    ,   0.56819 ,   1.01741 ,   0.89291 ,
     .                  1.16366 ,        ,   1.30693 ,   1.36784 ,   1.52416 ,
     .                  0.      ,0.    ,   0.56819 ,   1.01741 ,   1.25008 ,
     .                  1.62913 ,        ,   1.82971 ,   1.91497 ,   2.13586 ,
     .                  1.30    ,0.    ,   0.55    ,   0.90    ,   1.40    ,
     .                  1.75    ,        ,   1.90    ,   2.05    ,   2.20    /
      DATA SLEXPHX/     0.      ,0.    ,   0.92080 ,   0.80963 ,   0.50875 ,
     .                  0.52802 ,        ,   0.69780 ,   0.75495 ,   0.69527 /
      DATA BETAO    /   0.18385 ,0.    ,   0.12479 ,   0.10416 ,   0.10462 ,
     .                  0.08705 ,        ,   0.08475 ,   0.06771 ,   0.04933 ,
     .                  0.      ,0.    ,   0.12479 ,   0.10416 ,   0.09415 ,
     .                  0.07835 ,        ,   0.07628 ,   0.06094 ,   0.04440 /
      DATA BETAOHX/     0.      ,0.    ,   0.41801 ,   0.23785 ,   0.19721 ,
     .                  0.17663 ,        ,   0.12437 ,   0.13216 ,   0.16107 /
      DATA GAMMA    /   2.0     ,0.    ,   2.0     ,   2.0     ,   2.0     ,
     .                  2.0     ,        ,   2.0     ,   2.2     ,   2.4     /
      DATA CHARGE   /   1.0     ,0.    ,   1.0     ,   2.0     ,   3.0     ,
     .                  4.0     ,        ,   5.0     ,   6.0     ,   7.0     /
      DATA WWW      / -13.606   ,0.    ,  -2.945   ,  -5.135   ,  -7.685   ,
     .                 -9.693   ,        , -12.013   , -14.700   , -17.731   /
      DATA DDD      /   0.0     ,0.    ,   1.848   ,   3.419   ,   5.429   ,
     .                  8.009   ,        ,  10.717   ,  13.959   ,  17.075   /
      DATA F2       /   0.0     ,0.    ,   0.3     ,   0.83    ,   2.551   ,
     .                  5.257   ,        ,   6.788   ,   8.547   ,  10.18    /
      DATA G1       /   0.0     ,0.    ,   2.30    ,   5.931   ,   5.414   ,
     .                  6.779   ,        ,   8.84    ,  10.42    ,  12.03    /
      DATA Q1       / -13.606000,0.    ,   0.000000,  -.658011,   3.129289,
     .                 10.174323,        ,  19.238200,  36.814467,  57.181000,
     .                  0.      ,0.    ,   1.848000,   2.108667,   6.738467,
     .                 11.436003,        ,  21.681880,  38.865747,  78.204000,
     .                  0.      ,0.    ,   0.      ,   4.729333,   9.155373,
     .                 12.553141,        ,  22.630632,  40.834619,   0.      ,
     .                  0.      ,0.    ,   0.      ,   6.672000,  10.073733,
     .                 14.093800,        ,  29.955200,  52.537400,   0.      ,
     .                  0.      ,0.    ,   0.      ,   6.871200,  12.152467,
     .                 18.245987,        ,  34.530987,  59.484067,   0.      ,
     .                  0.      ,0.    ,   0.      ,   7.828011,  14.756400,
     .                 19.507667,        ,  36.974667,  74.605647,   0.      /
      DATA Q2       /   0.      ,0.    ,   0.      ,   0.      ,  15.674760,
     .                 22.765320,        ,  38.795200,   0.      ,   0.      ,
     .                  0.      ,0.    ,   0.      ,   0.      ,  16.782044,
     .                 23.132467,        ,  48.834968,   0.      ,   0.      ,
     .                  0.      ,0.    ,   0.      ,   0.      ,   0.      ,
     .                 24.027000,        ,   0.      ,   0.      ,   0.      ,
     .                  0.      ,0.    ,   0.      ,   0.      ,   0.      ,
     .                 29.154744,        ,   0.      ,   0.      ,   0.      ,
     .                  0.      ,0.    ,   0.      ,   0.      ,   0.      ,
     .                 30.416424,        ,   0.      ,   0.      ,   0.      ,
     .                  0.      ,0.    ,   0.      ,   0.      ,   0.      ,
     .                 33.084325,        ,   0.      ,   0.      ,   0.      /
      DATA QHF      / -13.606000,0.    ,   0.000000,   0.000000,   3.624333,
     .                 10.447267,        ,  19.238200,  36.814467,  57.181000/
      DATA TYPE     / 2H H      ,2H    ,  2HLI     ,  2HBE     , 2H B      ,
     .                2H C      ,       , 2H N      , 2H O      , 2H F      /
      END
```

Gleichzeitig ist eine Entscheidung zu treffen, welchen experimentellen Größen das größte Gewicht zugeteilt werden soll, da realistischerweise nicht erwartet werden kann, daß alle davon gleich gut reproduzierbar sind. Die dazu angestellten Überlegungen, die Kriterien für die Gewichtsverteilung und die Ergebnisse von Testserien werden im Kapitel IV vorgestellt.

(3) Ermittlung der "freien" Parameter des Modells durch optimale Anpassung der theoretisch berechneten Potentialkurven zweiatomiger Moleküle an die entsprechenden pseudoexperimentellen Kurven, die nach einer bewährten empirischen Formel von Hulburt und Hirschfelder <21> aus spektroskopischen Größen zugänglich sind. Die Letzteren sind für eine große Zahl von Zuständen der hier interessierenden Moleküle zuverlässig bekannt (s. Kapitel IV/A/3). Vorläufige Testrechnungen an den homonuklearen zweiatomigen Molekülen zeigen, daß 2 Bindungsparameter pro Atom für die Iterationen freigegeben werden konnten. Der Plan war, sich bei dieser auf objektive Kriterien stützenden Parameterermittlung im wesentlichen auf die Grundzustände zu beschränken und angeregte und heteronukleare zweiatomige Moleküle nur insofern heranzuziehen, als die Ergebnisse aus den homonuklearen Kalkulationen nicht befriedigten. Die angewandten Rechenverfahren, die Wahl der freien Bindungsparameter und die erzielten Ergebnisse werden ebenfalls in Kapitel IV besprochen.

III. Das SNOSCI-Programm

A. Die globale Strategie von SNOSCI

1. Allgemeine Aspekte des Programms

Der Name SNOSCI bereichert die Welt der Quantenchemie um eine weitere Abkürzung und bedeutet "Semiempirical Natural Orbital Selected Configuration Interaction". Dieses Programm berechnet die Energie des jeweils tiefsten stationären Zustands eines Moleküls für eine vorgegebene Multiplizität und für eine vorgegebene irreduzible Repräsentation der molekularen Punktgruppe. Da das Programm die Berücksichtigung von Slaterdeterminanten mit maximal 8 einfach besetzten Raumorbitalen erlaubt, ist die Berechnung von Zuständen mit einer maximalen Multiplizität von 9 möglich. Die hier beschriebene Programmversion umfasst etwa 10 000 FORTRAN Zeilen, von denen 18% Kommentarzeilen sind. Das Programm wurde an der CYBER 175 Maschine des Leibniz-Rechenzentrums implementiert und benötigt dort eine Speicherkapazität von etwa 120 K Computerworten. Die augenblickliche Dimensionierung läßt die Behandlung von Molekülen zu, die insgesamt höchstens 15 der Atome Li bis F sowie H enthalten können. Dabei darf die Gesamtzahl der Basisfunktionen 30 nicht übersteigen. Auf der Grundlage des resultierenden Satzes von maximal 30 MO's können dann bis zu 4800 Konfigurationen mit maximal 10 000 CSF's bzw. 50 000 Slaterdeterminanten generiert werden.

Der Input des Programms ist extrem einfach. Die gesamte Information zur Charakterisierung des vorliegenden Systems und des gewünschten Typs von CI-Rechnung wird auf maximal zwei Datenkarten eingelesen und enthält neben der Anzahl der Atome und Elektronen die gesamte gruppentheoretische Information in symbolischer Weise sowie die wenigen Steuerparameter, mit denen der Gang der Rechnung beeinflußt werden kann. Daneben wird lediglich eine Titelkarte eingelesen, die ausschließlich Text enthält, eine Karte mit diversen Druckoptionen (normalerweise eine Leerkarte) sowie für jedes Atom eine Karte mit seiner Ordnungszahl und den entsprechenden Atomkoordinaten.

2. Wahl der Orbitale

Für totalsymmetrische Singulettzustände von Systemen mit geschlossener Elektronenschale sieht das Programm die Durchführung einer RHF-Kalkulation vor, als deren Resultat man die SCF-MO's erhält. Dieser Orbitalsatz wird für die dann folgende CI-Kalkulation verwendet. Man benötigt jedoch auch für alle anderen möglichen Systeme, bei denen eine RHF-Kalkulation nicht durchführbar ist, oder an Konvergenzproblemen scheitert, einen geeigneten Orbitalsatz, mit dem die CI-Rechnung gestartet werden kann. Es ist in solchen Fällen zwar prinzipiell möglich, eine MC-SCF-Kalkulation durchzuführen. Die formalen und numerischen Probleme des MC-SCF-Verfahrens, die sich an allgemeinen Punkten einer Potentialhyperfläche vermutlich besonders ausgeprägt bemerkbar machen würden, sprechen jedoch gegen diesen Weg. Eine wesentlich bessere Methode, zu einem geeigneten Orbitalsatz für eine CI-Rechnung zu kommen, besteht in der

Berechnung der ANO's. Dazu muß jedoch ein erster CI-Zyclus durchgeführt werden, für den man auch bereits einen Orbitalsatz benötigt. Für die Berechnung der ANO's mittels Störungstheorie sind hierzu die Eigenfunktionen eines günstig gewählten Einelektronen-Modellhamiltonoperators $\hat{H}'$ völlig ausreichend. Die Matrix dieses Operators wird bereits vor der Entscheidung darüber, ob eine RHF-Rechnung im Prinzip möglich ist, berechnet und diagonalisiert. Wenn die RHF-Kalkulation durchführbar ist, werden die Eigenvektoren von $\hat{H}'$ zu deren Initialisierung benötigt und werden dann, falls die SCF-Iterationen zur Konvergenz führen, nicht weiter gebraucht. In allen anderen Fällen dienen sie als Orbitalsatz für den ersten CI-Zyklus zur Berechnung der ANO's. Der Einelektronen-Modellhamiltonoperator $\hat{H}'$ wird so gewählt, daß die damit erhaltenen Orbitale eine möglichst gute Approximation an HF-MO's darstellen. Dazu wird der Einelektronenanteil $\hat{H}$ des Fock-Operators

$$\hat{F} = \hat{H} + \hat{G} \qquad (1)$$

verwendet, bei dem jedoch bei den Diagonalelementen die Elektron-Kern-Anziehungsintegrale weggelassen werden. Diese Attraktionsintegrale kompensieren sich in $\hat{F}$ weitgehend gegen die entsprechenden Repulsionsintegrale. $\hat{H}'$ entspricht also einem Operator vom Hückel-Typ, in dem die Elektronenrepulsion implizit enthalten ist und von dem bekannt ist, daß er die beste Approximation für HF-Orbitale in einer Einelektronenrechnung liefert. Im Rahmen des hier verwendeten semiempirischen Modells hat es sich außerdem als vorteilhaft erwiesen, bei den Diagonalelementen noch den Term $(Z_A^{core} - \frac{1}{2})\gamma_{AA}$ zu addieren. So enthalten die Diagonalelemente den negativen Mittelwert der Valenz-

ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten.

Die Kalkulation der Modell-MO's, die Identifikation des vorliegenden Systems und die darauf beruhende Entscheidung über die Durchführbarkeit der RHF-Rechnung, sowie gegebenfalls deren Organisation wird im Programm von der Hauptroutine HFOCKEX gesteuert, die die erste Routine ist, in der das Programm eigenständig wichtige Entscheidungen über den Verlauf der Rechnung trifft. Als erstes muß festgestellt werden, ob es sich um ein System mit einer geschlossenen Schale handelt. Dazu werden die Modell-MO's in entartete Sätze unterteilt und bei dieser Gelegenheit gleich in der abelschen (Unter-)Gruppe symmetrieadaptiert. Dann wird durch aufeinanderfolgende Besetzung der Orbitale mit den vorhandenen Elektronen eine Slaterdeterminante aufgebaut, die wegen ihrer Bedeutung für das gesamte Programm als universelle Referenzdeterminante UNIREF bezeichnet wird. Diese Determinante wird nun hinsichtlich der Besetzung von entarteten Orbitalsätzen analysiert. Treten dabei nur ganz oder garnicht besetzte Sätze auf, handelt es sich um ein System mit einer geschlossenen Schale. Die so gewonnene Information wird mit Hilfe der logischen Variable CLOSED gespeichert. Ob es sich um einen totalsymmetrischen Singulett-Zustand handelt, kann auf Grund des Input entschieden werden, da hier der Benutzer dem Programm mitteilt, welcher Zustand berechnet werden soll. Die Inputdaten werden entsprechend analysiert und das Ergebnis in der logischen Variablen TOTSING festgehalten.

Nun kann gegebenenfalls durch Aufruf der Routine CSHFOCK eine RHF-Kalkulation gestartet werden, wobei am Ende die SCF-MO's erneut in entartete Sätze unterteilt und symmetrie-

adaptiert werden müssen. Falls keine RHF-Rechnung möglich ist oder falls Konvergenzprobleme auftreten, erfolgt der Eintritt in den CI-Teil mit den Modell-MO's. Dabei kann es vorkommen, daß der Benutzer per Input entschieden hat, daß keine ANO's berechnet werden sollen, was durch die logische Variable NATORB ausgedrückt wird. Falls dieser Wunsch unter den gegebenen Umständen nicht erfüllt werden kann, wird er automatisch annulliert und das Programm druckt einen entsprechenden Kommentar aus. Die gesamte logische Struktur der Hauptroutine HFOCKEX wird aus dem in Abb.7 dargestellten Flußdiagramm deutlich.

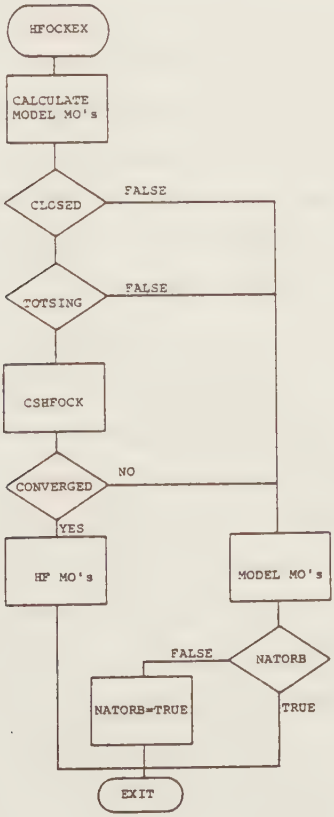


Abb.7 Flußdiagramm der Hauptroutine HFOCKEX.

3. Die Hierarchie der Wellenfunktionen

Die Funktion nullter Ordnung Ψ_o stellt in einer CI-Rechnung die Referenzfunktion für die Gesamtheit aller generierten CSF's dar, die in der CI-Expansion schließlich verwendet werden. Ψ_o ist im allgemeinen eine Linearkombination der CSF's aus mehreren dominanten Konfigurationen. Diese sind dem Programm jedoch nicht von vorneherein bekannt. Die CSF-Generierung muß deshalb in mindestens zwei Stufen durchgeführt werden. In einer ersten Stufe werden alle 1- und 2-fach angeregten Konfigurationen bezüglich einer einzigen Grundkonfiguration generiert. In SNOSCI wird dies von der Hauptroutine CICALC1 durchgeführt. Aus diesen können dann weitere dominante Konfigurationen mit ihren CSF's leicht mit Hilfe störungstheoretischer Selektionskriterien ausfindig gemacht werden. Die zweite Generierungsstufe erfolgt dann bezüglich dieser neuen Referenzkonfigurationen und liefert die zusätzlichen Konfigurationen mit ihren CSF's im Sinne des MR-CI-Verfahrens. Für diese Stufe ist in SNOSCI die Hauptroutine CICALC2 verantwortlich.

Die Grundkonfiguration der ersten Generierungsstufe gibt im allgemeinen Anlaß zu mehreren CSF's, die die Basis für die sog. Funktion nullter nullter Ordnung Ψ_{oo} bilden. Ψ_{oo} selbst ist dann die Linearkombination dieser CSF's mit der tiefsten Energie. Wenn eine störungstheoretische Berechnung der ANO's erfolgen soll, oder erfolgen muß, wird der gesamte Ablauf noch komplizierter, da dann den beiden eben beschriebenen Stufen der Kalkulation noch eine weitere vorausgehen muß. Für die Berechnung der ANO's ist ja ein eigener CI-Zyklus mit CSF-Generierung auf der Grundlage der Modell-MO's nötig. Dieser Zyklus wird im

Programm von der Kombination der Hauptroutinen CICALC1 und PERTURB gesteuert. Dabei werden ebenfalls 1- und 2-fach angeregte Konfigurationen bezüglich einer Grundkonfiguration generiert, die jedoch nicht notwendigerweise dieselbe sein muß, wie in der späteren CI-Variationsrechnung, da sie sich auf einen anderen Orbitalsatz bezieht. Die Grundkonfiguration der Störungsrechnung gibt auch im allgemeinen Anlaß zu menreren CSF's, deren Raumanteil jedoch aus den Modell-MO's konstruiert ist, während dies bei der Grundkonfiguration der CI-Variationsrechnung HF-MO's oder ANO's sind. Deshalb werden diese CSF's auch als Basis für die sog. 1. Approximation der Funktion nullter nullter Ordnung Ψ'_{oo} bezeichnet. Ψ'_{oo} selbst ist wieder die Linearkombination dieser CSF's mit der tiefsten Energie.

Innerhalb des Programms werden für diese verschiedenen Wellenfunktionen folgende Abkürzungen gebraucht, die der Einfachkeit halber auch hier verwendet werden sollen:

Zero-Order Wavefunction (ZOWF) : Ψ_o

Zero-Zero-Order Wavefunction (ZZOWF) : Ψ_{oo}

First Approximation to the ZZOWF (FZZOWF): Ψ'_{oo}

Die Selektion der zusätzlichen Komponenten, die ZZOWF zu ZOWF erweitern, stellt wie bereits erwähnt kein prinzipielles Problem dar, da hier bereits eine Liste von CSF's aus der ersten Generierungsstufe vorhanden ist, die nur nach den dominanten Konfigurationen abgesucht werden muß. Die Bestimmung der Basis für ZZOWF bzw. FZZOWF stellt dagegen ein größeres Problem dar, das in SNOSCI von einer eigenen Hauptroutine namens BZZOWF gelöst wird. In dieser Routine werden vom Programm ebenfalls automatisch eine ganze Reihe von eigenständigen Entscheidungen getroffen. Als erstes wird auf Grund der bereits in HFOCKEX

definierten logischen Variablen CLOSED und TOTSING entschieden, ob ein totalsymmetrischer Singulettzustand vorliegt. Wenn dies der Fall ist und die RHF-Kalkulation konvergiert hat, wird die HF-Funktion, also die aus den HF-MO's aufgebaute universelle Referenzdeterminante UNIREF als ZZOWF eingesetzt. Sind die ersten Bedingungen erfüllt, die RHF-Kalkulation aber an Konvergenzproblemen gescheitert, wird automatisch die aus den Modell-MO's aufgebaute UNIREF als FZZOWF eingesetzt. Nun muß in jedem Fall die Berechnung der ANO's mit Störungstheorie erfolgen und anschließend die Routine BZZOWF erneut durchlaufen werden, um nun ZZOWF bzw. deren Basis zu bestimmen.

Entspricht UNIREF einer offenen Schale, wird als erstes die Routine OPSHELL aufgerufen. Diese generiert zunächst alle Partnerfunktionen von UNIREF, die zur selben Konfiguration gehören. Der Raumanteil aller dieser Funktionen ist in diesem Fall aus den Modell-MO's aufgebaut. Dann wird geprüft, ob aus diesem Satz von Slaterdeterminanten eine oder mehrere CSF's konstruiert werden können, die die gewünschten gruppentheoretischen Transformationseigenschaften besitzen. Wenn dies der Fall ist, bilden diese CSF's die Basis für FZZOWF. Wenn dieser Versuch gescheitert ist, oder wenn zwar eine UNIREF mit geschlossener Schale vorliegt, jedoch kein totalsymmetrischer Singulettzustand berechnet werden soll, schlägt BZZOWF einen anderen Weg ein und ruft die Routine GENOPS auf. GENOPS generiert als erstes bis zu drei neue Referenzdeterminanten mit aufsteigender Energie. Diese werden erhalten, indem aus den Determinanten, die bezüglich UNIREF 1- bis 4-fach angeregt sind und die erforderliche Mindestzahl einfach besetzter Orbitale besitzen, um die gewünschte Multiplettkomponente enthalten zu

können sowie das korrekte Symmetrieverhalten in der abelschen (Unter-)Gruppe zeigen, diejenigen drei mit der niedrigsten Energie selektiert werden. Zu diesen Determinanten werden dann jeweils die zugehörigen Partnerdeterminanten generiert, die zur gleichen Konfiguration gehören. Dann wird geprüft, ob nun aus einem dieser Sätze von Partnerdeterminanten eine oder mehrere CSF's mit den gewünschten gruppentheoretischen Transformationseigenschaften konstruiert werden können. Die CSF's bilden dann die Basis für FZZOWF. FZZOWF selbst wird später durch Lösung des entsprechenden Säkularproblems berechnet.

Nachdem BZZOWF somit entweder durch Aufruf von OPSHELL oder GENOPS die Basis für die FZZOWF etabliert hat, kann die Berechnung der ANO's mit Störungstheorie erfolgen. Dann wird BZZOWF erneut durchlaufen, wobei diesmal jedoch alle auftretenden Funktionen aus den ANO's aufgebaut sind. Nach erfolgreichem zweiten Durchlauf von BZZOWF steht dann die Basis für die ZZOWF fest und die erste Stufe der CI-Variationsrechnung kann eingeleitet werden. Die ZZOWF selbst wird zu Beginn des zweiten CI-Zyklus in CICALC2 durch Lösung des entsprechenden Säkularproblems berechnet. Dort erfolgt dann anschließend die Selektion der zusätzlichen dominanten Konfigurationen, die die ZZOWF zur ZOWF erweitern. Die gesamte logische Struktur der Hauptroutine wird durch das Flußdiagramm in Abb.8 ersichtlich.

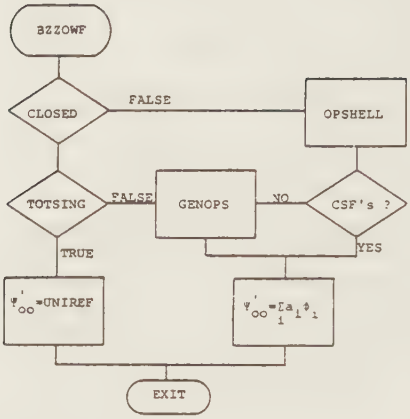


Abb.8 Flußdiagramm der Hauptroutine BZZOWF.

4. Die Gesamtstruktur von SNOSCI

Das Hauptprogramm von SNOSCI ist sehr kurz und enthält nur Aufrufe der 10 Hauptroutinen in verschiedener Abfolge, die von den zwei logischen Variablen NATORB und CYCLE gesteuert wird. NATORB enthält die vom Benutzer per Input dem Programm mitgeteilte Entscheidung, ob ANO's berechnet werden sollen. Diese Entscheidung kann, wie bereits erläutert wurde, vom Programm selbst geändert werden. CYCLE ist eine Variable, die nur intern zur Steuerung des Gesamtablaufs benötigt wird. Die einzelnen Hauptroutinen haben folgende Aufgaben:

START Ruft die Input- und Outputroutinen auf. Ruft die Routine, die die im Input eingelesene symbolische gruppentheoretische Information in eine interne Repräsentation umwandelt, die für die spätere Verwendung geeignet ist. Berechnet die diversen Matrizen in der AO-Basis sowie die Matrix der Atomabstände.

HFOCKEX Analysiert das vorliegende System und führt gegebenenfalls eine RHF-Kalkulation aus.

PROCEED Transformiert alle benötigten Integralmatrizen von der AO- in die MO-Basis. Löst das $\hat{S}^2$-Problem auf der Stufe von einfachen Spinfunktionen.

CVSCI Konstruiert die CSF-Basis für eine CVSCI-Kalkulation.

BZZOWF Macht die Basis für die Funktion nullter nullter Ordnung ausfindig.

CICALC1 Führt die erste Stufe der CI-Kalkulation aus, d.h. generiert CSF's, die bezüglich ZZOWF (oder FZZOWF) 1- und 2-fach angeregt sind.

PERTURB Berechnet die Störungs-CI-Matrix und löst das zugehörige Eigenwertproblem.

CICALC2 Führt die zweite Stufe der CI-Rechnung aus, d.h. berechnet ZZOWF, macht die Basis für ZOWF ausfindig und generiert die entsprechenden zusätzlicnen CSF's.

CICALC3 Berechnet die volle CI-Matrix über alle generierten CSF's und löst das zugehörige Eigenwertproblem.

FINISH Expandiert den CI-Eigenvektor oder den Eigenvektor aus der Störungsrechnung von der CSF-Basis in die Basis der Slaterdeterminanten und berechnet daraus die reduzierte 1-Partikel Dichtematrix, die Spindichtematrix sowie die NO's bzw. die ANO's.

Dazu kommt noch die Routine MSFILE, die jedoch selbst keine weiteren Routinen aufruft und pro Programmlauf nur ein einziges Mal aufgerufen wird. Dabei wird für die später benötigten Dateien mit Direktzugriff der jeweilige Index generiert, durch den ein für allemal die absoluten Adressen auf dem externen Speichermedium festgelegt sind. Insgesamt ergibt sich die in Abb.9 dargestellte logische Struktur des Hauptprogramms.

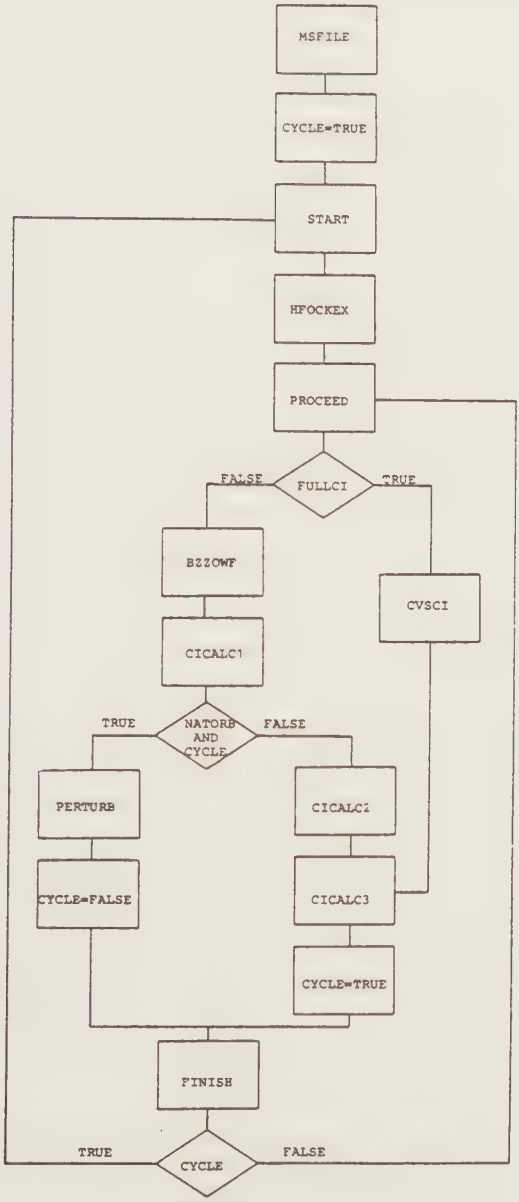


Abb.9 Flußdiagramm des Hauptprogramms SNOSCI.

B. Die Lösung ausgewählter Teilprobleme

1. Excitationsalgorithmus

Die Konfigurationen mit ihren zugehörigen Slaterdeterminanten, aus denen in einem späteren Schritt dann die CSF's konstruiert werden, müssen innerhalb des Programms in einer geeigneten Repräsentation generiert und gespeichert werden. In SNOSCI wird zu diesem Zweck extensiver Gebrauch von den Möglichkeiten gemacht, die individuellen Bits in einem Computerwort gezielt zu manipulieren. Dazu stehen am Leibniz Rechenzentrum München für Extended FORTRAN die Funktionen MASK, SHIFT und COMPL sowie die Operatoren AND, OR und XOR zur Verfügung. Ein Computerwort an der CYBER 175 Maschine besteht aus 60 Bits, die von rechts beginnend von 0 bis 59 durchnummeriert sind, wobei Bit 59 das Vorzeichenbit ist:

Eine Slaterdeterminante ist eindeutig durch ihre Hauptdiagonale charakterisiert, wo die entsprechenden besetzten Spinorbitale in ihrer natürlichen Anordnung erscheinen. Sieht man die Bits des Computerworts als stellvertretend für die Spinorbitale an, dann kann eine Slaterdeterminante durch die Besetzung der entsprechenden Bitpositionen mit einem 1-Bit repräsentiert werden. Diese Computerworte, die im übrigen wie gewöhnliche Integerzahlen behandelt werden können, bezeichnet man als "Spin-Orbital-Keyword" oder abgekürzt SOKEY. Da in SNOSCI maximal 30 Raumorbitale, d.h. 60 Spinorbitale auftreten können, ist die Dimension der Computerworte gerade ausreichend, um alle möglichen Slaterdeterminanten auf diese Weise repräsentieren zu

können.

Im eigentlichen Prozess der Konfigurationsgenerierung werden jedoch zunächst nicht die SOKEY's direkt erzeugt, die bereits Information über den Spin enthalten, sondern nur die sog. MOKEY's ("MO-Keywords"). Diese enthalten nur Information über die Besetzung der Raumorbitale, wobei bei einfach besetzten Orbitalen die Bits auf die ungeraden Positionen plaziert werden. Dieses Vorgehen ist in SNOSCI möglich, da wie im nächsten Kapitel erläutert werden wird, die Lösung des $\hat{S}^2$-Problems bereits vor dem Generierungsprozess erfolgt, die korrekten Multiplettfunktionen also bereits feststehen und die entsprechenden Spinfunktionen nur noch in geeigneter Weise in die MOKEY's eingeführt werden müssen um daraus die SOKEY's zu erhalten. Im allgemeinen führt ein MOKEY dabei zu mehreren SOKEY's, d.h. mehrere Slaterdeterminanten besitzen denselben Raumanteil. Um das spätere Einführen der Spinfunktionen in die MOKEY's zu erleichtern, werden zusätzlich für jedes MOKEY die Bitmuster der doppelt und der einfach besetzten Raumorbitale in separaten Keywords abgespeichert, die als DOCKEY (doubly occupied keyword) und SOCKEY (singly occupied keyword) bezeichnet werden. Die verschiedenen Typen sollen an folgenden Beispielen veranschaulicht werden, wobei der Einfachkeit halber nur verkürzte Computerworte dargestellt sind. Die universelle Referenzdeterminante UNIREF für ein System mit 8 Raumorbitalen und 8 Elektronen (z.B. C_2) wird durch das folgende SOKEY repräsentiert:

UNIREF = 1111111100000000

Die Promotion der zwei obersten Elektronen in dem gekennzeichneten Satz von 2-fach entarteten MO's führt dann zu einer Konfiguration mit 3 MOKEY's sowie den zugehörigen DOCKEY's und SOCKEY's:

MOKEY's	DOCKEY's	SOCKEY's
1111110000110000	1111110000110000	0000000000000000
1111110000001100	1111110000001100	0000000000000000
1111110000101000	1111110000000000	0000000000101000

Die Generierung der MOKEY's für die angeregten Konfigurationen wird in folgender Weise durchgeführt: Als erstes müssen die MOKEY's der jeweiligen Referenzfunktion erzeugt werden. Dies geschieht in der bereits beschriebenen Hauptroutine BZZOWF. Dabei muß das erste MOKEY jeder Konfiguration eine Standardform haben, die darin besteht, daß die Bits für jeden Satz entarteter Orbitale linksbündig in diesem Satz angeordnet sind. Dieses Standard-MOKEY kann gleichzeitig zur Charakterisierung der gesamten Konfiguration dienen und wird deshalb auch als KEYCON bezeichnet.

In der ersten Generierungsstufe bezüglich FZZOWF oder ZZOWF gibt es immer nur eine Referenzkonfiguration, zu der im allgemeinen mehrere SOKEY's gehören, die im einfachsten Fall aber auch nur aus der universellen Referenzdeterminante UNIREF bestehen kann. In der zweiten Generierungsstufe treten im allgemeinen mehrere Referenzkonfigurationen mit ihren MOKEY's gleichzeitig auf, nämlich diejenigen, die in ZOWF zusätzlich zur Grundkonfiguration enthalten sind.

Als nächstes werden die Sätze entarteter MO's bzw. ANO's dahingehend in drei sog. Supersätze eingeteilt, ob ein Satz in allen Referenzkonfigurationen voll besetzt ist (Supersatz 3), in allen Referenzkonfigurationen leer ist (Supersatz 2) oder in wenigstens einer Referenzkonfiguration partiell besetzt ist (Supersatz 1). Damit werden für Einfachanregungen von Elektronen genau vier Fälle möglich:

I. aus Supersatz 1 nach Supersatz 1

II. aus Supersatz 1 nach Supersatz 2

III. aus Supersatz 3 nach Supersatz 1

IV. aus Supersatz 3 nach Supersatz 2

Im Programm werden nun der Reihe nach diese vier Möglichkeiten der Promotion eines einzelnen Elektrons für alle Referenzkonfigurationen durch entsprechende Bitmanipulationen realisiert. Auf Grund der Definition von Supersatz 1 kann es dabei vorkommen, daß ein Satz entarteter Orbitale, aus dem ein Elektron promoviert werden soll, bereits leer ist und/oder daß der Satz entarteter Orbitale, in den das Elektron plaziert werden soll, bereits voll ist. Der Algorithmus prüft daher jeweils, ob auch ein Elektron bzw. eine Lücke vorhanden ist. Die Excitationen erfolgen immer so, daß alle MOKEY's einer neuen Konfiguration, angeführt von dem Standard-MOKEY, blockweise generiert werden. Diese werden dann an eine Reihe von Routinen übergeben, die daraus die CSF's konstruieren. In dieser bisher beschriebenen Weise sind die CSF's aller 1-fach angeregten Konfigurationen bezüglich beliebiger Referenzkonfigurationen zugänglich. Die 2-fach angeregten Konfigurationen werden dadurch erhalten, daß die im ersten Durchgang gespeicherten KEYCON's der 1-fach angeregten Konfigurationen in einem

erneuten Durchgang nun ihrerseits als Referenzkonfigurationen dienen. Dabei kann es vorkommen, daß Duplikationen von Konfigurationen auftreten. Um diese auszuschließen, muss in diesem zweiten Durchgang durch den Excitationsalgorithmus jede neu generierte Konfiguration mit allen vorher generierten verglichen werden, was mit Hilfe der entsprechenden KEYCON's leicht möglich ist. Mit dieser Methode gelingt es, alle Anregungsstufen einzig und allein durch einen Algorithmus zu realisieren, der im Prinzip nur Einfachanregungen durchführt. Dies wird bei der CSF-Generierung für die im Programm als Option vorgesehene CVSCI-Kalkulation ausgenützt, wo dieser Excitationsalgorithmus in einer Schleife immer wieder durchlaufen wird, bis alle Konfigurationen generiert worden sind.

2. CSF-Konstruktion

Die vorliegende Programmversion kann für Moleküle aus Punktgruppen mit reellen irreduziblen Repräsentationen mit Ausnahme der Ikosaedergruppen verwendet werden. Für Moleküle aus Gruppen mit komplexen irreduziblen Repräsentationen wird im Arbeitskreis eine Sonderversion vorbereitet.

a) Abelsche Symmetrie: Die Behandlung der abelschen Symmetrie erfolgt auf der Stufe der Orbitale und zwar zum Zeitpunkt ihrer Unterteilung in Sätze entarteter Orbitale. Falls ein Satz nur ein einziges Orbital enthält, gehört dies bereits automatisch zu einer irreduziblen Repräsentation der abelschen Untergruppe. Wenn ein Satz mehrerer (maximal 3) entarteter Orbitale gefunden wird, müssen diese zu neuen symmetriegerechten Funktionen linearkombiniert werden. Per Input werden maximal drei

der sog. differenzierenden Symmetrieoperatoren $\hat{O}_i$ der abelschen (Unter-)Gruppe in symbolischer Weise eingelesen, durch die diese Gruppe vollständig charakterisiert ist. Das Programm wandelt diese symbolische Information dann in eine geeignete interne Repräsentation dieser Operatoren um. Sie werden als Pseudopermutationsoperatoren in Form eines Vektors dargestellt, der die Wirkung des jeweiligen Symmetrieoperators auf die Basisorbitale angibt. Diese Permutationen müssen jedoch nicht explizit durchgeführt werden, sondern dienen nur als Hilfsmittel bei der Berechnung der Matrixrepräsentationen der differenzierenden Operatoren in der Basis der entarteten Partnerfunktionen. Die Diagonalisierung dieser Matrizen in einem in meiner Diplomarbeit <17> ausführlich beschriebenen Mehrstufenverfahren liefert schließlich die neuen symmetrieadaptierten Orbitale. Sind alle Orbitale dieser Prozedur unterworfen worden, können ihre Charaktere bezüglich der differenzierenden Symmetrieoperatoren berechnet werden.

Wie bereits früher erläutert wurde, gehört jede aus solchen symmetrieadaptierten Orbitalen aufgebaute Slaterdeterminante automatisch selbst zu einer irreduziblen Repräsentation der abelschen (Unter-)Gruppe. Der von Buenker und Peyerimhoff angegebene <16> und in SNOSCI realisierte Formalismus zur CSF-Konstruktion setzt unter anderem voraus, daß Slaterdeterminanten mit derselben Anregungsstufe bezüglich der Referenzfunktion und mit ganz bestimmten Transformationseigenschaften in der abelschen Untergruppe jeweils blockweise zu CSF's linearkombiniert werden. Da der Excitationsalgorithmus von SNOSCI automatisch immer die MOKEY's einer bestimmten Konfiguration blockweise liefert, müssen diese nur noch hinsichtlich

ihrer abelschen Symmetrie untersucht werden. Per Input wird die gewünschte Repräsentation der Slaterdeterminanten in der abelschen Untergruppe in Form der Charaktere eingegeben. Aus der Liste von Mokeys, die für eine bestimmte Konfiguration generiert werden, müssen nun diejenigen entfernt werden, die nicht die richtige Symmetrie besitzen. Da doppelt besetzte Orbitale immer nur eine totalsymmetrische Komponente beitragen, braucht der Symmetrietest nur an den SOCKEY's mit Hilfe der Charaktere der einfach besetzten Orbitale durchgeführt werden und es werden dann nur diejenigen MOKEY's beibehalten, deren SOCKEY's den Symmetrietest bestanden haben.

b) Spin: Bereits vor Eintritt in den Prozess der CSF-Generierung werden die Eigenfunktionen des $\hat{S}^2$-Operators in der Basis primitiver Spinproduktfunktionen berechnet. Dabei wird der Fall einer geraden oder ungeraden Zahl von Elektronen separat behandelt. Die Spinproduktfunktionen werden in ähnlicher Weise wie die Slaterdeterminanten binär repräsentiert. In einem Computerwort wird ein α-Spin durch ein 1-Bit und ein ß-Spin durch ein 0-Bit dargestellt. Die Generierung dieser Keywords erfolgt wieder mit Hilfe der üblichen Methoden zur Bitmanipulation. Für eine gerade Zahl von Elektronen werden nur Spinfunktionen mit der z-Komponente Null (M_S=0) für maximal 8 Spins erzeugt; im Fall ungerader Elektronenzahl nur solche mit der z-Komponente 1/2 (M_S=+1/2) für maximal 7 Spins. In Tab.4 ist dargestellt, wieviel derartiger Spinproduktfunktionen bei einer gegebenen Anzahl ungepaarter Elektronen auftreten können und wieviele Eigenfunktionen von $\hat{S}^2$ mit einer bestimmten Multiplizität daraus resultieren.

Tab.4 Anzahl möglicher Spinproduktfunktionen m bei gegebener Anzahl ungepaarter Elektronen n sowie Zahl N_{2S+1} der resultierenden Eigenfunktionen von S^2 mit der Multiplizität 2S+1.

n	m	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5	N_6	N_7	N_8	N_9
2	2	1		1						
3	3		2		1					
4	6	2		3		1				
5	10		5		4		1			
6	20	5		9		5		1		
7	35		14		14		6		1	
8	70	14		28		20		7		1

Per Input wird bestimmt, welche Multiplizität der Zustand haben soll, dessen Energie berechnet wird. Für alle im vorliegenden elektronischen System möglichen Zahlen ungepaarter Elektronen, die zu dieser Multiplizität führen können, wird nun jeweils die Matrix des $\hat{S}^2$-Operators in der Basis der entsprechenden Produktfunktionen aufgestellt. Dann werden nur diejenigen Eigenvektoren dieser Matrizen berechnet, die zu der gewünschten Multiplizität gehören, d.h. die einen bestimmten Eigenwert von $\hat{S}^2$ besitzen, der leicht aus der gegebenen Multiplizität berechnet werden kann und anschließend in rechteckigen Matrizen gespeichert. Die Berechnung dieser Eigenvektoren erfolgt durch die Methode der inversen Iteration und wird durch einen dafür speziell geeigneten Satz von Routinen bewerkstelligt.

Der nächste Schritt besteht in der Konstruktion der entsprechenden Multiplettfunktionen in der Determinantenbasis. Dies erfolgt jeweils separat für die bezüglich $\hat{S}^2$ nichtwechselwirkenden Unterräume, die durch die Determinanten aus einer bestimmten Konfiguration und mit bestimmten Transformationseigenschaften in der abelschen (Unter-)Gruppe aufgespannt werden und deren zugehörige MOKEY's vom Excitationsalgorithmus geliefert werden. An dieser Stelle des Algorithmus zur CSF-Konstruktion treten nun im Programm erstmalig explizit Slaterdeterminanten, also SOKEY's auf. Diese werden dadurch erhalten, daß nun in die MOKEY's die Information über den Spin eingebaut wird. Da doppelt besetzte Orbitale immer eine Singulettkomponente beitragen, werden dafür wiederum nur die SOCKEY's verwendet, die anschließend mit den DOCKEY's wieder zu SOKEY's kombiniert werden. Der Einbau der Spinfunktionen in die SOCKEY's erfolgt dadurch, daß die in diesen enthaltenen Bits der einfach besetzten Orbitale nun explizit in verschiedener Weise auf die Positionen für α-Spin bzw β-Spin plaziert werden. Dies wird durch eine Schleifen-Struktur so gesteuert, daß gerade dieselben Spinfunktionen in derselben Reihenfolge generiert werden, wie sie für die Berechnung der Multiplettfunktionen eingesetzt wurden. Nach Rekombination dieser Funktionen mit ihrer DOCKEY-Komponente erhält man so aus einem MOKEY im allgemeinen mehrere SOKEY's, auf die die am Anfang berechneten Multipletteigenvektoren bezogen werden können. Dieser Prozess wird für alle MOKEY's der gegebenen Konfiguration wiederholt, wobei die entstehenden SOKEY's sequentiell gespeichert werden und die zugehörigen rechteckigen Matrizen mit den Multipletteigenvektoren zu einer großen rechteckigen Matrix vereinigt

werden, die in Abb.10 schematisch wiedergegeben ist. Ihre Spaltenzahl entspricht der Gesamtzahl resultierender Multiplettfuktionen und ihre Zeilenzahl der Gesamtzahl resultierender Slaterdeterminanten, d.h. SOKEY's für die gegebene Konfiguration.

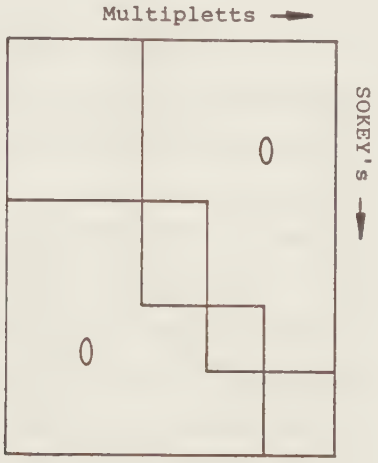


Abb.10 Schematische Darstellung der Matrix der Multiplett-eigenvektoren.

c) Nichtabelsche Symmetrie: Bei Molekülen aus nichtabelschen Gruppen braucht man zur vollständigen Charakterisierung der Eigenfunktionen des Hamiltonoperators noch einen zusätzlichen Symmetrieoperator $\hat{R}$, der die abelsche Untergruppe zur vollen Gruppe erweitert. Dieser wird als diskriminierender Symmetrieoperator bezeichnet und kann für die hier in Frage kommenden reellen Gruppen eine Symmetrieachse $\hat{C}_n$ oder eine Drehspiegelachse $\hat{S}_n$ sein, wo $n>2$ ist. Der diskriminierende Symmetrieoperator kommutiert nicht mit allen Operatoren der

abelschen Untergruppe und ist auch im allgemeinen nichthermitisch. Es ist deshalb nicht stets möglich, simultane Eigenfunktionen aller Operatoren der vollen Gruppe zu erhalten. Eindimensionale irreduzible Repräsentationen der vollen Gruppe entsprechen zwar auch eindimensionalen irreduziblen Repräsentationen der abelschen Untergruppe. Mehrdimensionale irreduzible Repräsentationen der vollen Gruppe entsprechen jedoch reduziblen Repräsentationen in der Untergruppe, d.h. einzelne Slaterdeterminanten oder Multiplettfunktionen bilden nur die Basis für diese reduziblen Repräsentationen.

Das von Buenker und Peyerimhoff entwickelte gruppentheoretische Verfahren erlaubt es, die Extraktion einer ganz bestimmten irreduziblen Komponente vorzunehmen, indem man die Matrix des nichtkommutierenden diskriminierenden Symmetrieoperators in denjenigen Subbasen aufstellt und diagonalisiert, in denen seine Matrixrepräsentation hermitisch ist. Diese Subbasen werden von den bereits konstruierten Multiplettfunktionen aus einer gegebenen Konfiguration gebildet, die ja bereits in der abelschen Untergruppe symmetrieadaptiert sind. Die einzelnen Subbasen sind zwar bezüglich $\hat{R}$ nicht mehr geschlossen, d.h. die Partner in der Basis für eine mehrdimensionale irreduzible Repräsentation der vollen Gruppe können sich in verschiedenen Subbasen befinden. Buenker und Peyerimhoff haben jedoch gezeigt, daß die Matrixrepräsentation des diskriminierenden Symmetrieoperators in diesen Subbasen immer dann hermitisch ist, wenn die abelsche Untergruppe so gewählt wurde, daß von mehrdimensionalen Repräsentationen der vollen Gruppe jeweils genau ein Komponententyp pro Unterraum vorkommt. Eine zusätzliche Bedingung für das Gelingen dieser Methode besteht darin,

daß sich die Eigenvektoren innerhalb einer Subbasis eindeutig auf Grund ihrer Eigenwerte unterscheiden lassen, so daß die gewünschte eindimensionale irreduzible Repräsentation oder die gewünschte Komponente einer mehrdimensionalen irreduziblen Repräsentation extrahiert werden kann. In der Arbeit von Buenker und Peyerimhoff sind für alle in Frage kommenden nichtabelschen Gruppen die geeigneten abelschen Untergruppen und diskriminierenden Symmetrieoperatoren mit den zu den einzelnen Repräsentationen bzw. deren Komponenten gehörenden Eigenwerten in Tabellen angegeben.

Die Behandlung der abelschen Symmetrie in SNOSCI wurde bereits beschrieben. Es muß nur eine geeignete abelsche Untergruppe aus den B+P-Tabellen ausgewählt werden, die dann durch den symbolischen Input ihrer differenzierenden Symmetrieoperatoren spezifiziert wird. Das Programm erzeugt dann, wie bereits erklärt wurde, für jede Konfiguration einen Satz von Multiplettfunktionen, die auch bereits Eigenfunktionen der abelschen Untergruppe sind und zu einer bestimmten irreduziblen Repräsentation gehören. Diese bilden jeweils die genannten Subbasen für die Symmetrieadaption in der vollen Gruppe.

Um die Matrixrepräsentation des diskriminierenden Symmetrieoperators in der Basis der Multiplettfunktionen zu berechnen, muß man von der Matrixrepräsentation dieses Operators in der AO-Basis ausgehen. Diese wird am Anfang des Programms in folgender Weise erhalten: Der nichtkommutierende diskriminierende Symmetrieoperator wird per Input ebenfalls in symbolischer Weise eingegeben. Das Programm wandelt diese symbolische Information wieder in eine interne Repräsentation dieses Operators um, die in diesem Fall aus zwei Teilen besteht: Einem

echten Permutationsoperator über die Atomzentren, der als Indexvektor dargestellt wird und einer dreidimensionalen Matrixrepräsentation des diskriminierenden Symmetrieoperators in einer einfachen Koordinatenbasis. Daraus wird dann die Matrixrepräsentation in der AO-Basis berechnet, die natürlich nichthermitisch ist. Diese Matrix wird anschließend in die MO-Basis transformiert. Für jede Konfiguration, die vom Excitationsalgorithmus generiert worden ist, wird dann die Matrix des diskriminierenden Symmetrieoperators in der Basis der darin enthaltenen Slaterdeterminanten berechnet und diese anschließend in die Basis der Multiplettfunktionen transformiert. Diese Matrix ist dann tatsächlich hermitisch und kann diagonalisiert werden. Wie bei der Konstruktion der Eigenfunktionen von $\hat{S}^2$ werden auch hier wieder nur die Eigenvektoren gebraucht, die zu einem ganz bestimmten Eigenwert gehören, der den B+P-Tabellen entnommen werden kann und dem Programm per Input mitgeteilt wird. Darum erfolgt keine volle Diagonalisierung, sondern es werden wieder nur die benötigten Eigenvektoren durch die Methode der inversen Iteration berechnet. Am Ende erhält man schließlich durch Rücktransformation dieser Eigenvektoren in die Determinantenbasis die CSF's.

Einen Sonderfall stellen die linearen Moleküle aus den Gruppen $C_{\infty v}$ und $D_{\infty h}$ dar. Bei diesen besteht eine Äquivalenz zwischen dem ebenfalls mit $\mathcal{H}$ kommutierenden Operator $\hat{L}^2$ und dem diskriminierenden Symmetrieoperator $\hat{C}_\infty$. Hier wird statt eines Eigenwerts bezüglich $\hat{C}_\infty$ die Quantenzahl für den Gesamtbahndrehimpuls $\Lambda=|M_L|$ spezifiziert, wie dies zur Charakterisierung der Zustände linearer Moleküle üblich ist. Innerhalb des Programms wird dann jedoch aus dem angegebenen Wert für Λ

der zugehörige Eigenwert eines Operators $\hat{C}_n$ ausgerechnet, da der kontinuierliche Operator $\hat{C}_\infty$ nicht explizit behandelt werden kann. In SNOSCI wird mit n=9 gearbeitet. Ansosten besteht in der Behandlung von linearen und nichtlinearen Molekülen kein Unterschied.

Man erhält also die CSF's für jede Konfiguration als einen Satz von Eigenvektoren und die Liste der zugehörigen SOKEY's, auf die sich die Transformationskoeffizienten in diesen Eigenvektoren beziehen. Diese Information muß nun in geeigneter Weise gespeichert werden. In SNOSCI wird dazu eine Datei mit Direktzugriff verwendet, die einem verbreiteten Sprachgebrauch der Quantenchemie folgend als "formula tape" bezeichnet wird. Die CSF's werden dazu zusammen mit sog. "locator arrays" in folgender Weise zusammengefasst: Je 625 SOKEY's, 4000 Transformationskoeffizienten sowie 4 Locator Arrays für je 60 Konfigurationen bilden einen "Superblock", der also insgesamt 4865 Worte umfaßt und als ein Satz unter einem fortlaufenden Index auf dem Formula Tape abgespeichert wird. Die SOKEY's und Koeffizienten werden dabei jeweils sequentiell so in Felder gespeichert, wie sie im Programm erzeugt werden. Dabei treten die SOKEY's aus einer Konfiguration natürlich nur einmal auf, zu denen dann im allgemeinen mehrere Eigenvektoren, also Sätze von Transformationskoeffizienten gehören. Die 4 Locator Arrays dienen dazu, die SOKEY's und Koeffizienten für die individuellen CSF's später wieder eindeutig identifizieren zu können und enthalten deshalb für maximal 60 Konfigurationen:

Die Anzahl der CSF's in den Konfigurationen 1-60 dieses Superblocks.

Die Anzahl der SOKEY's in den Konfigurationen 1-60 dieses

Superblocks.

Den Anfangsindex der SOKEY's für die Konfigurationen 1-60 dieses Superblocks.

Den Anfangsindex der Transformationskoeffizienten für die Konfigurationen 1-60 dieses Superblocks.

Für einen Superblock gelten folgende explizite oder implizite Limitierungen:

625 Slaterdeterminanten (SOKEY's's)
4000 Transformationskoeffizienten
60 Konfigurationen
125 CSF's

Ist irgendeines dieser Limits erreicht, wird der Superblock als ein Satz auf das Formula Tape geschrieben. Die Tatsache, daß normalerweise niemals alle Felder des Superblocks gleichzeitig voll aufgefüllt sind, stört dabei nicht. Der auf den restlichen Speicherplätzen enthaltene "Junk" wird einfach mit ausgeschrieben, da die Locator Arrays in jedem Fall sicherstellen, daß beim späteren Wiedereinlesen des Superblocks in den Hauptspeicher die ursprüngliche Information richtig rekonstruiert wird.

3. Berechnung der CI-Matrix und Lösung des CI-Eigenwertproblems

Die in der ersten und zweiten Generierungsstufe erhaltenen, bezüglich ZOWF 1- und 2-fach angeregten Konfigurationen bilden mit ihren CSF's die Basis zur Berechnung der vollen CI-Matrix. Für die volle CI-Variationsrechnung gilt das Limit von maximal 80 Superblocks, d.h. es können bis zu 10 000 CSF's aus bis zu 50 000 Slaterdeterminanten auftreten. Die maximale Dimension der CI-Matrix über CSF's ist demnach 10 000. Wie bereits erläutert wurde, müssen die Probleme der Berechnung und Speicherung dieser Matrix sowie der Lösung des entsprechenden Eigenwertproblems im Zusammenhang gesehen werden. In SNOSCI wird nur der tiefste Eigenwert der CI-Matrix samt Eigenvektor bestimmt. Dies wird durch einen von Shavitt <22> entwickelten Algorithmus in äußerst effizienter Weise erledigt. Dieser Algorithmus stellt eine Variante des Verfahrens von Nesbet dar, das in SNOSCI für die Lösung des Eigenwertproblems der Störungsrechnung benutzt wird und beruht auf der sog. "Method of Optimal Relaxation" (MOR). Während im Fall der Störungsrechnung alle auftretenden Matrixelemente bei der Berechnung von Eigenwert und Eigenvektor nach MOR im Hauptspeicher gehalten werden können, ist dies wegen der riesigen Dimensionen der vollen CI-Matrix ausgeschlossen. Der von Shavitt entwickelte Algorithmus setzt voraus, daß das untere Dreieck der CI-Matrix zeilenweise in kanonischer Reihenfolge auf ein externes Speichermedium geschrieben wird, wobei zur Berechnung von Eigenwert und Eigenvektor jeweils nur eine solche Zeile auf einmal im Hauptspeicher benötigt wird. Daraus folgt, daß die Berechnung

der CI-Matrix so erfolgen muß, daß diese Bedingung erfüllt wird und insbesondere eine effiziente Möglichkeit besteht, jeweils ganz bestimmte Zeilen dieser Matrix wieder in den Hauptspeicher zu bringen. Der in SNOSCI zu diesem Zweck angewandte Algorithmus soll am Beispiel einer in Abb.11 schematisch dargestellten CI-Matrix in der Determinanten- bzw. CSF-Basis erläutert werden. Erstere dient nur der Veranschaulichung und wird im Programm niemals explizit berechnet. Aus dem dargestellten Beispiel geht hervor, wie die Determinanten aus einer Konfiguration im allgemeinen zu mehreren CSF's aus dieser Konfiguration führen und wie diese zur Speicherung in Superblocks zusammengefaßt werden.

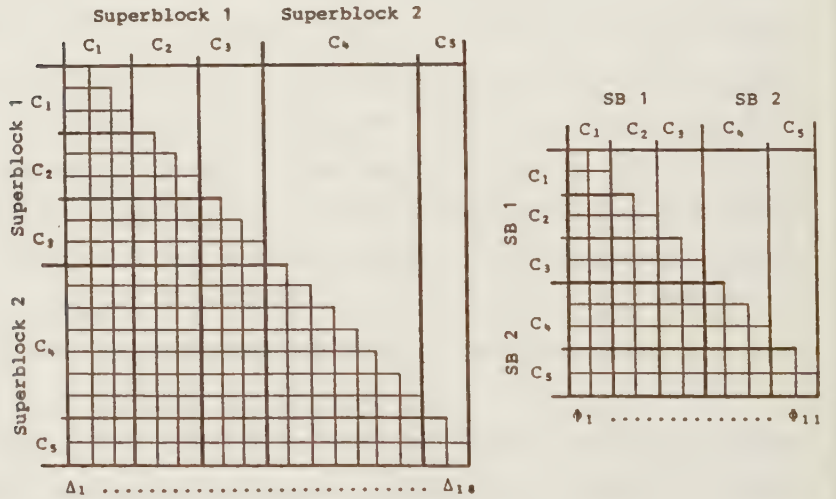


Abb.11 Schematische Darstellung einer CI-Matrix in Determinante bzw. CSF-Basis mit Unterteilung in Konfigurationen und Superblöc

Die Matrixelemente über CSF's müssen in der erforderlichen kanonischen Reihenfolge auf eine Datei geschrieben werden. Ihre Berechnung muß aber so erfolgen, daß die zunächst benötigten Matrixelemente über Determinanten nur je einmal berechnet werden müssen. Diese letzte Forderung kann nur dann erfüllt werden, wenn zunächst immer ein ganzer Block von Matrixelementen über CSF's aus zwei bestimmten Konfigurationen komplett ausgerechnet wird. In diesem Fall ist es nämlich möglich, zunächst ein Matrixelement über zwei Determinanten aus den zwei beteiligten Konfigurationen auszurechnen. Der Beitrag dieses Matrixelements zu einem Matrixelement über CSF's aus den beiden Konfigurationen wird durch Multiplikation mit den entsprechenden CSF-Transformationskoeffizienten erhalten und kann dann in das zugehörige "Feld" des Matrixelements über CSF's einaddiert werden. Dies wird für alle Matrixelemente über CSF's aus den beiden Konfigurationen wiederholt. Dann kann das nächste Element über Determinanten kalkuliert und dessen Beitrag auf die einzelnen Matrixelemente über CSF's verteilt werden. Dieser Prozess wird für alle Matrixelemente über Determinanten wiederholt bis am Ende der ganze Block von Matrixelementen über CSF's aus den beiden Konfigurationen berechnet worden ist.

In der Praxis werden immer mehrere solche Blöcke hintereinander ausgerechnet, die dann zusammen einen sog. "horizontalen trapezoidalen Block" (HTB) bilden. Dazu wird ein Superblock mit dem Index i vom Formula Tape in den Hauptspeicher geholt. Dann werden alle Superblocks vom ersten bis zum i-ten nacheinander ebenfalls in den Hauptspeicher geholt und die betreffenden Blöcke von Matrixelementen über CSF's ausgerechnet. Es

sind also niemals mehr als zwei Superblocks gleichzeitig im Hauptspeicher. Für die Reihenfolge der Berechnung von Matrixelementen eines HTB ergibt sich demnach im allgemeinen das in Abb.12 links durch eine Schlangenlinie angedeutete Bild.

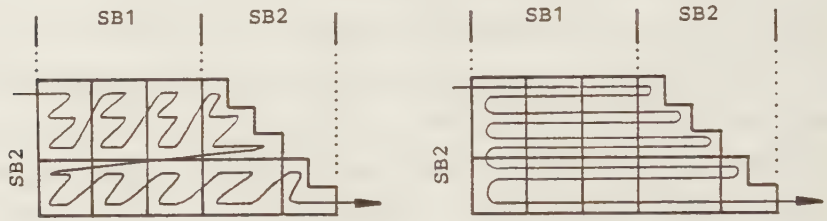


Abb.12 Links: Reihenfolge der Berechnung von Matrixelementen eines trapezoidalen Blocks. Rechts: Die bei deren Speicherung erforderliche Reihenfolge.

Um der Forderung nach kanonischer Reihenfolge gerecht zu werden, müssen die Matrixelemente jedoch wie in der rechten Hälfte der Abbildung gezeigten Weise gespeichert werden. Daraus folgt, daß nach der Berechnung der Matrixelemente eines HTB ein Umordnungsprozess notwendig ist, bevor die Matrixelemente auf eine Datei geschrieben werden können. Die Matrixelemente innerhalb eines HTB werden, wie in der linken Hälfte der obigen Abbildung gezeigt, blockweise über Konfigurationen berechnet und dann für jeden dieser Blöcke zusammen mit den Indices sequentiell zeilenweise auf eine Datei geschrieben. Dabei wird immer ein Matrixelement mit seinem zugehörigen Spaltenindex in ein Computerwort gepackt, wobei für diesen die letzten 14 Bits verwendet werden. Alternierend mit diesem Computerwort wird jeweils der laufende Zeilenindex separat ausgeschrieben. Matrixelemente, die kleiner als 10^{-8} sind, werden nicht berück-

sichtigt.

Wenn ein ganzer HTB in dieser Weise abgearbeitet ist, schließt sich der Umordnungsprozess an. Dazu wird die Information von der sequentiellen Datei portionsweise wieder eingelesen. Die Computerworte, die die Matrixelemente und den Spaltenindex enthalten, werden dann gemäß ihrem jeweils auf sie folgenden Zeilenindex sortiert. Dazu werden für jede Zeile 12 "Körbe" bereitgestellt. Jedes anfallende Matrixelement wird dann in den Korb "geworfen", in den es gemäß seinem Zeilenindex gehört. Am Ende dieser Prozedur befinden sich die Matrixelemente des HTB genau in der gewünschten kanonischen Reihenfolge in den jeweiligen Körben für jede Zeile.

Dieses simple Prinzip kann programmiertechnisch wegen der großen Zahl der Matrixelemente nicht so einfach realisiert werden. In SNOSCI wird hierzu wieder Gebrauch von einer Direktzugriffsdatei gemacht. Die Körbe für die einzelnen Zeilen werden durch Felder realisiert, wobei jedes Feld 256 Worte fassen kann. Wenn ein solches Feld für eine bestimmte Zeile voll ist, wird es unter dem Zeilenindex als Satz auf die Datei geschrieben. Die Matrixelemente eines HTB befinden sich also am Ende zeilenweise in kanonischer Reihenfolge in Sätzen auf dieser Datei.

Im letzten Schritt müssen nun die Matrixelemente des HTB in einer endgültigen Form auf eine sequentielle Datei gebracht werden. Diese Form wird, wie zu Anfang bereits erwähnt wurde, dadurch bestimmt, daß für die Lösung des Eigenwertproblems eine effiziente Möglichkeit vorgesehen werden muss, jeweils eine Zeile der kompletten CI-Matrix wieder in den Hauptspeicher zu bringen. Dazu wird in SNOSCI von den sog. BUFFER IN / BUFFER

OUT Kommandos in Anwendung auf zwei alternierende Dateien Gebrauch gemacht. Diese Technik erlaubt das gleichzeitige Lesen und Schreiben von Daten und deren Manipulation. Die Matrixelemente eines HTB müssen also sequentiell in der inzwischen erhaltenen kanonischen Reihenfolge zu Sätzen zusammengefaßt und abwechselnd auf die beiden sequentiellen Dateien ausgeschrieben werden. Dazu werden die Körbe für jede Zeile eines HTB nacheinander geleert, d.h. die entsprechenden Sätze werden von der Direktzugriffsdatei wieder in den Hauptspeicher gebracht und in folgender Weise verarbeitet: Je 1024 Computerworte mit einem Matrixelement und dem zugehörigen Spaltenindex werden in einem Feld gesammelt, das dann, wenn dieses ganz gefüllt ist, auf die erste der alternierenden Dateien ausgeschrieben wird. Während dies geschieht, können bereits die nächsten 1024 Matrixelemente gesammelt und auf die zweite Datei geschrieben werden.

Das zeilenweise Wiedereinlesen der CI-Matrix in der Routine, die das Eigenwertproblem löst, erfolgt dann genau umgekehrt. In diesem Fall wird die Information über den Wert des Matrixelements und seines Zeilenindex wieder auf zwei Computerworte verteilt, die in entsprechenden Feldern der maximalen Dimension 10 000 gespeichert werden, da immer nur eine komplette Zeile auf einmal im Hauptspeicher stehen muß. Dadurch, daß nur die endlichen Elemente der CI-Matrix (d.h. die, die größer als 10^{-8} sind) gespeichert wurden, geht die ursprüngliche Struktur der CI-Matrix zunächst verloren. Da jedoch mit jedem Matrixelement der zugehörige Spaltenindex im gleichen Computerwort gespeichert wird, kann beim Einlesen auch der Zeilenindex innerhalb einer Schleifenstruktur rekonstruiert werden

und somit die gesamte Struktur der Matrix.

Nachdem alle HTB's in dieser Weise kalkuliert und gespeichert worden sind, kann die Lösung des CI-Eigenwertproblems erfolgen. Anschließend wird der Eigenvektor für die Berechnung der NO's benützt. Dazu muß er zunächst in die Basis der maximal 50 000 Slaterdeterminanten expandiert werden. Dann wird die reduzierte 1-Partikel Dichtematrix in der Basis der α-Spinorbitale berechnet. Bei der Berechnung eines Nichtdiagonalelements werden dabei die Beiträge der Determinanten aus den einzelnen Konfigurationen zunächst separat bestimmt und dann zusammengefasst. Determinanten, die aus zwei Konfigurationen stammen, die sich in der Besetzung von mehr als einem Raumorbital unterscheiden, leisten keinen Beitrag zu einem Nichtdiagonalelement. In dem hier verwendeten Algorithmus werden die Konfigurationen deshalb vor der Berechnung ihres Beitrages dahingehend geprüft und es können gegebenenfalls ganze Blöcke von Determinanten von vorneherein übersprungen werden. Im Fall einer geraden Elektronenzahl werden die Elemente der reduzierten 1-Partikel Dichtematrix in der α-Spinorbitalbasis mit dem Faktor 2 multipliziert. Dies liefert die entsprechende Matrix in der MO-Basis. Diese wird anschließend in die AO-Basis transformiert und durch Diagonalisierung dieser Matrix erhält man schließlich die NO's mit ihren Besetzungszahlen.

Für Systeme mit ungerader Elektronenzahl wird zunächst auch noch die reduzierte 1-Partikel Dichtematrix in der Basis der β-Spinorbitale berechnet. Dann werden die beiden Matrizen in der α- bzw. β-Spinorbitalbasis in die entsprechenden Matrizen in der AO-Basis transformiert. Durch Subtraktion bzw. Addition dieser beiden Dichtematrizen erhält man die Spin-

dichtematrix bzw. die reduzierte 1-Partikel Dichtematrix in der AO-Basis, wobei die Diagonalisierung der letzteren wieder die NO's mit ihren Besetzungszahlen liefert.

IV. Die Parametrisierung des semiempirischen Modells

A. Das Programm DIATCI

1. Aufbau und Funktion

Das Programm DIATCI wurde entwickelt, um auf der Grundlage der in Kapitel II beschriebenen Strategie die optimalen molekularen Parameter der INDO-Approximation bestimmen zu können. Das erste Ziel dieser Parametrisierung ist es, durch eine Least-Squares Anpassung der berechneten Potentialkurven homonuklearer zweiatomiger Moleküle an die entsprechenden experimentellen Potentiale deren spektroskopische Konstanten möglichst gut zu reproduzieren. Am wichtigsten sind dabei der Gleichgewichtsabstand R_e, die Dissoziationsenergie D_e sowie die Kraftkonstante k_e. Um die gestellte Aufgabe lösen zu können, muß das Programm DIATCI vier Teile enthalten:

1) Einen Teil, der die experimentellen Referenzpotentiale aus den spektroskopischen Konstanten berechnet.

2) Einen quantenchemischen Algorithmus zur Berechnung der CVSCI-Potentiale für zweiatomige Moleküle. In DIATCI wurde dazu der teilweise stark modifizierte CVSCI-Ast des Programms SNOSCI eingebaut.

3) Einen geeigneten Least-Squares Algorithmus zur iterativen Anpassung der CVSCI-Potentiale an die experimentellen. In unserem Labor ist früher bereits in anderem Zusammenhang ein Satz von Routinen entwickelt worden, die eine iterative Least-Squares Optimierung nach dem SPIRAL Algorithmus vornehmen <23>. Die Routinen konnten so modifiziert werden, daß dieses Verfahren auch hier angewandt werden konnte.

4) Ein Zeichenprogramm, mit dem die Potentiale nach erfolgter Optimierung in geeigneter Weise graphisch dargestellt werden können, um auch eine optische Beurteilung des Ergebisses zu ermöglichen.

Mit DIATCI ist die simultane Optimierung von bis zu 10 Zuständen eines homonuklearen zweiatomigen Moleküls mit bis zu 50 Potentialpunkten pro Zustand möglich. Dabei können bis zu 6 molekulare Parameter unabhängig variiert werden. Im Anschluß an die Optimierung der molekularen Parameter werden die theoretischen spektroskopischen Konstanten durch eine Least-Squares Anpassung eines Hulburt-Hischfelder Potentials an das CVSCI-Potential ermittelt. Es ist natürlich auch möglich, auf eine Parameteroptimierung zu verzichten und nur die theoretischen und experimentellen Potentiale sowie die zugehörigen spektroskopischen Konstanten zeichnen zu lassen, wobei für das CVSCI-Potential die Parameterstartwerte verwendet werden. Eine zusätzliche Möglichkeit des Programms besteht darin, bei beliebigen heteronuklearen zweiatomigen Molekülen XY die Parameter des Atoms X fix zu halten und diejenigen des Atoms Y zu optimieren. Dadurch ist es beispielsweise möglich, bei binären Hydriden XH die Wasserstoffparameter individuell auf das jeweilige X-Atom abzustimmen, falls man dies wünscht. Der Input für DIATCI besteht aus fünf Teilen:

1) Allgemeine Information über den Typ der Kalkulation, sowie die Anzahl der Zustände und die Anzahl der Punkte pro Zustand.

2) Die vom CVSCI-Teil benötigte Information analog wie in SNOSCI, jedoch hier für bis zu 10 Zustände gleichzeitig.

3) Die experimentellen spektroskopischen Konstanten eben-

falls für bis zu 10 Zustände.

4) Die Startwerte für die molekularen Parameter

5) Information, die den Least-Squares Teil betrifft: Welche Parameter in welchen Grenzen variiert werden, sowie die maximale Zahl von Iterationen und das Konvergenzkriterium.

2. Algorithmus zur Parameteroptimierung

Bei dem in DIATCI verwendeten Least-Squares Verfahren werden die Referenzfunktion V und die daran anzupassende Funktion $\bar{V}$ als Vektoren betrachtet. Die Referenzfunktion ist in unserem Fall im allgemeinen ein Satz von mehreren Hulburt-Hirschfelder Potentialen, die sequentiell in einem Feld gespeichert werden. Die anzupassende Funktion $\bar{V}$ ist der entsprechende Satz von CVSCI-Potentialen. V ist eine Funktion eines diskreten Parametervektors p und eines globalen, d.h. für V und $\bar{V}$ gemeinsamen Abstandsvektors R :

$$\bar{V} = f\,(p, R) \tag{1}$$

Gesucht ist derjenige Vektor p, für den das skalare Fehlerfunktional

$$\phi = (V - \bar{V})^T (V - \bar{V}) \tag{2}$$

ein Minimum besitzt. Der erste Schritt der Kalkulation besteht in der Generierung des globalen Abstandsvektors R. Dazu muß zunächst bestimmt werden, welcher Teil der Potentialkurven für die Iterationen benützt werden soll. In DIATCI dient als

Bezugspunkt dazu grundsätzlich die Potentialkurve des Grundzustands. Für diesen und für alle höheren Zustände ist der Anfangspunkt der Kurven im repulsiven Bereich der Punkt, an dem das Potential des Grundzustands einen Wert hat, der einem vorgegebenen Bruchteil der experimentellen Dissoziationsenergie des Grundzustands entspricht. Dieser Bruchteil wird per Input festgelegt. Der Endpunkt für alle Potentiale im asymptotischen Bereich ist dagegen automatisch immer derjenige, an dem das Potential des Grundzustands einen Wert hat, der genau 1% seiner experimentellen Dissoziationsenergie entspricht.

Die zu diesen beiden Begrenzungspunkten des Potentialbereichs gehörigen Abstandswerte werden numerisch bestimmt, indem ausgehend vom Minimum des Hulburt-Hirschfelder-Potentials für den Grundzustand nach links und rechts in Schritten von 0.01 A der Kurve entlang solange die Potentialpunkte berechnet werden, bis die Begrenzungspunkte gefunden worden sind. Per Input wird dem Programm die Zahl der Potentialpunkte pro Zustand mitgeteilt. Somit kann nun der globale Abstandsvektor berechnet werden, indem der gefundene Bereich zwischen Anfangs- und Endpunkt entsprechend dieser Zahl in gleiche Abschnitte zerlegt wird.

Jetzt kann die Kalkulation der pseudoexperimentellen Referenzpotentiale nach Hulburt und Hirschfelder erfolgen. Die 6 Parameter dieser Funktion sind die für die meisten zweiatomigen Moleküle bekannten experimentellen spektroskopischen Konstanten D_e, R_e, ω_e, $\omega_e x_e$, B_e, α_e. Zwischen B_e und R_e besteht ein mathematischer Zusammenhang:

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c\mu R_e^2} \qquad (4)$$

Deshalb handelt es sich bei der Hulburt-Hirschfelder-Funktion streng genommen um eine 5-Parameter Funktion. Diese Tatsache ist für die später erfolgende Least-Squares Anpassung von Hulburt-Hirschfelder-Potentialen an die optimierten CVSCI-Potentiale von Bedeutung.

In DIATCI übernimmt eine Routine die Berechnung der Hulburt-Hirschfelder-Potentiale für jeden Zustand als Funktion des globalen Abstandsvektors. Per Input werden dem Programm die dazu erforderlichen spektroskopischen Konstanten mitgeteilt. Die Referenzpotentiale werden für die n Zustände sequentiell in einem Feld gespeichert und bilden so den Referenzvektor V. Dann werden alle zugehörigen CVSCI-Potentiale berechnet und ebenfalls sequentiell in einem Feld gespeichert, das den anzupassenden Vektor $\bar{V}$ bildet. Diese beiden Vektoren bilden die Grundlage für die Parameteroptimierung, wobei letzterer natürlich innerhalb des iterativen Verfahrens immer wieder neu berechnet werden muß. Für die Anpassung des Vektors $\bar{V}$ an V hat man eine geeignete Energieskala zu wählen. Die Hulburt-Hirschfelder-Funktion liefert per Definition immer ein Potential, dessen Minimum sich am Nullpunkt einer willkürlichen Energieskala befindet. Aus der CVSCI-Rechnung erhält man dagegen entweder Bindungsenergien oder Gesamtenergien. Im Programm DIATCI ist die Bindungsenergie ebenso wie in SNOSCI definiert als

$$E_{BINDUNG} = E_{TOTAL} - \Sigma E_{ATOM} \qquad (5)$$

und ist somit für stabile Moleküle immer eine negative Zahl. Der Grenzwert für unendlichen Abstand bildet den Nullpunkt dieser Energieskala. In der ersten Version von DIATCI war es

zunächst nur möglich, die Grundzustandspotentiale von homonuklearen zweiatomigen Molekülen anzupassen. In diesem Fall konnte in der Skala der Bindungsenergien, also einer relativen Energieskala gearbeitet werden. Damit die Potentiale in V und $\bar{V}$ kompatibel waren, mußte dazu von jedem Punkt des Hulburt-Hirschfelder-Potentials in V der Betrag der experimentellen Dissoziationsenergie $|D_e|$ subtrahiert werden, damit die Asymptote des Referenzpotentials ebenfalls am Nullpunkt der Energieskala liegt.

Will man jedoch auch angeregte Molekülzustände simultan optimieren, so ist dieses Vorgehen nicht mehr möglich. In diesem Fall soll ja die zusätzliche Information, die in den experimentellen Potentialkurven der angeregten Zustände enthalten ist, für die Parameteroptimierung herangezogen werden. Diese zusätzliche Information liegt in der Form dieser Potentiale, aber insbesondere in deren Energieseparation. Diese geht natürlich in einer Skala der Bindungsenergie verloren. In diesem Fall muß also mit den Gesamtenergien gearbeitet werden, d.h. in einer absoluten Energieskala. Um Kompatibilität von V und $\bar{V}$ zu erreichen muß dazu jetzt von jedem Punkt des Referenzpotentials außer dem Betrag der experimentellen Dissoziationsenergie des betreffenden Zustands auch noch der Betrag des zugehörigen korrekten Dissoziationslimits subtrahiert werden. Dabei handelt es sich jedoch nicht um eine experimentelle Größe. Unser semiempirischer CVSCI-Formalismus kann für die Summe der Atomenergien (genaugenommen die Summe der Energie der Atomrümpfe) ja keinesfalls den experimentellen Wert liefern. Das korrekte Dissoziationslimit für jeden Zustand liegt demnach bei dem Wert, den eine CVSCI-Rechnung für zwei

Atome bei unendlichem Abstand liefert. Dieser Wert wird innerhalb des Programms automatisch aus den bereits in Kap.II beschriebenen Parametern Q1 und Q2 bestimmt. Es muß allerdings für jeden molekularen Zustand bekannt sein, in welchen Zuständen sich die entsprechenden Atome nach der Dissoziation befinden. Dies ist in den allermeisten Fällen bekannt, oder kann theoretisch abgeleitet werden. Die Information über die Zustände der Dissoziationsprodukte wird dem Programm innerhalb des Input für den CVSCI-Teil mitgeteilt. Damit kann dann das korrekte Dissoziationslimit für jeden Zustand berechnet werden und die Referenzpotentiale werden um diesen Betrag in Richtung der negativen Energieachse verschoben. So ist es mit DIATCI möglich, simultan die Form und Energieseparation von mehreren Zuständen anzupassen.

Der Parametervektor p, der dabei optimiert wird, ist in DIATCI auf 6 Elemente dimensioniert. Per Input wird bestimmt, welche dieser 6 Parameter variiert werden sollen. Um zu verhindern, daß diese Parameter dabei Werte annehmen, die zwar zu einem Minimum im Fehlerfunktional ϕ führen, jedoch ein physikalisch unsinniges Ergebnis liefern, wird für jeden variierten Parameter eine obere und eine untere Grenze angegeben, die er niemals überschreiten darf. Parameter, die nicht variiert werden, behalten den ihnen per Input zu Beginn zugewiesenen Startwert. Nach Konvergenz des iterativen Least-Squares Verfahrens stehen in p die optimalen Parameter und in $\bar{V}$ die mit diesen kalkulierten CVSCI-Potentiale.

Der SPIRAL-Algorithmus wird nun nochmals verwendet, um die zu den CVSCI-Potentialen gehörigen theoretischen spektroskopischen Konstanten zu bestimmen. Dazu wird individuell an das CVSCI-Potential eines jeden Zustands ein Hulburt-Hirschfelder-Potential angepasst. Dabei muß jetzt berücksichtigt werden, daß das Hulburt-Hirschfelder-Potential eine 5-Parameter-Funktion ist. Von den Parametern B_e und R_e, die ursprünglich beide für die Potentialberechnung benutzt werden, kann also nur einer optimiert werden. In DIATCI wird B_e deshalb bei den Iterationen aus dem jeweils aktuellen Wert von R_e berechnet. Es hat sich jedoch gezeigt, daß selbst dann noch oft der Least-Squares Algorithmus sehr langsam oder gar nicht konvergiert, weil die 5 "echten" Parameter stark korreliert sind. Besonders gilt dies für ω_e und $\omega_e x_e$. Dieses Problem wurde dadurch gelöst, daß zunächst die zwei Konstanten α_e und $\omega_e x_e$ stets auf dem experimentellen Wert festgehalten und nur die drei Konstanten D_e, R_e und ω_e optimiert werden. Bei diesem Vorgehen ist Konvergenz meist in weniger als 10 Iterationen erreicht und man befindet sich in der Regel bereits sehr nahe am tatsächlichen Minimum. Anschließend werden dann in einer erneuten Anpassung alle 5 spektroskopischen Konstanten gleichzeitig optimiert, wobei die aus der vorherigen Anpassung mit nur 3 Konstanten erhaltenen Daten als Startwerte verwendet werden. Dieses Verfahren hat bisher in allen Fällen zur Konvergenz geführt, so daß man also somit für jeden molekularen Zustand einen vollständigen Satz experimenteller und theoretischer spektroskopischer Konstanten erhält. Aus den Werten für ω_e, B_e und R_e können schließlich noch die zugehörigen Kraftkonstanten berechnet werden:

$$k_e = \frac{ch\omega_e^2}{B_e 2R_e^2} \qquad (6)$$

Am Schluß werden von DIATCI alle erhaltenen Resultate in einer Graphik dargestellt: Alle Referenzpotentiale und alle zugehörigen optimierten CVSCI-Potentiale, die Sätze der spektroskopischen Konstanten für jeden Zustand sowie die gefundenen optimalen Parameter. Die Potentialkurven aller Zustände werden in ein gemeinsames Koordinatensystem gezeichnet. Dazu werden sie auf einen willkürlich gewählten Nullpunkt skaliert. Es erschien sinnvoll, dafür das Dissoziationslimit des Grundzustands zu wählen.

3. Die Herkunft der experimentellen Daten

Die für die Kalkulation der Hulburt-Hirschfelder-Potentiale benutzten spektroskopischen Konstanten stammen alle aus der Datensammlung von K.P.Huber und G.Herzberg aus dem Jahr 1979 <24>. In diesem Werk wurden von den Autoren für alle bekannten Zustände zweiatomiger Moleküle die zuverlässigsten Daten aus der Literatur zusammengestellt. Für die zur Parameteroptimierung in DIATCI verwendeten homonuklearen zweiatomigen Moleküle der ersten Achterperiode sowie H_2 findet man dort für alle relevanten Zustände die zugehörigen spektroskopischen Konstanten. Die Dissoziationsenergie wird aber, wie auch in allen anderen vergleichbaren Datensammlungen nur für den Grundzustand angegeben und zwar relativ zum untersten Schwingungsniveau. Diese Größe erhält man direkt aus der Analyse von Molekülspektren und wird mit D_o bezeichnet. In die Hulburt-Hirsch-

felder-Funktion geht jedoch die Dissoziationsenergie relativ zum Potentialminimum ein, die mit D_e bezeichnet wird. Diese erhält man aus D_o durch Addition der Nullpunktsenergie E_o, welche aus den spektroskopischen Konstanten berechnet werden kann. Die Termwerte eines anharmonischen Oszillators als Funktion der Schwingungsquantenzahl lauten:

$$G(v) = \omega_e(v+\tfrac{1}{2}) - \omega_e x_e(v+\tfrac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(v+\tfrac{1}{2})^3 + \omega_e z_e(v+\tfrac{1}{2})^4 \quad (7)$$

Für $v=0$ erhält man daraus die Nullpunktsenergie. Bei Molekülen, die ein H-Atom enthalten und insbesondere für das H_2-Molekül selbst, darf bei der Berechnung von E_o nicht die Kopplung der Schwingung mit der Rotation eines nichtstarren Rotators vernachlässigt werden. Dieser Beitrag zur Nullpunktsenergie wird durch die sog. Dunham-Korrektur berücksichtigt <25>. Damit erhält man für die Dissoziationsenergie:

$$D_e = D_o + E_o \quad \text{mit} \quad E_o = G(0) + Y_{oo}$$

$$G(0) = \tfrac{1}{2}\omega_e - \tfrac{1}{4}\omega_e x_e + \tfrac{1}{8}\omega_e y_e + \tfrac{1}{16}\omega_e z_e \quad (8)$$

Dunham-Korrektur:

$$Y_{oo} = \frac{B_e}{4} + \frac{\alpha_e \omega_e}{12 B_e} + \frac{\alpha_e^2 \omega_e^2}{114 B_e^3} - \frac{\omega_e x_e}{4}$$

Mit Hilfe eines kleinen FORTRAN-Programms wurden aus den spektroskopischen Konstanten die Dissoziationsenergien für die Grundzustände berechnet. Bei der Kalkulation von G(0) wurden dabei jeweils nur die Terme berücksichtigt, wo die entsprechenden Konstanten bekannt waren, also meist nur bis $\omega_e y_e$.

Ein weiteres Problem stellte die Berechnung der Dissoziationsenergien relativ zum jeweiligen Minimum für angeregte Zustände dar. Nur in ganz seltenen Fällen findet man hier die experimentellen Daten in der Literatur. Es ist aber möglich, diese aus den bekannten Dissoziationsenergien der Grundzustände D_e, den Anregungsenergien T_e sowie den absoluten Atomenergien zu berechnen. Die T_e-Werte findet man für die meisten Zustände ebenfalls in der Sammlung von Huber und Herzberg. Die experimentellen Atomenergien wurden dem Werk von C.Moore entnommen <26>.

Als erstes muß die Lage des Potentialminimums für den Grundzustand in einer absoluten Energieskala bestimmt werden. Dieser Punkt ist in Abb.13 auf der negativen Energieachse mit V_o bezeichnet. Er ergibt sich aus der Dissoziationsenergie des Grundzustands D_e^o und der Energie der Atome im Grundzustand A^o

$$|V^o| = |A^o| + |D_e^o| \tag{9}$$

und dient als Bezugspunkt für die weitere Rechnung. Die Lage der Potentialminima für die beiden angeregten Zustände V^1 und V^2 ergibt sich demnach als

$$\begin{aligned} |V^1| &= |V^o| - |T^1| \\ |V^2| &= |V^o| - |T^2| \end{aligned} \tag{10}$$

Die zugehörigen Dissoziationsenergien erhält man dann mit Hilfe der Atomenergien A^o und A^1 als

$$\begin{aligned} |D_e^1| &= |V^1| - |A^o| \\ |D_e^2| &= |V^2| - |A^2| \end{aligned} \tag{11}$$

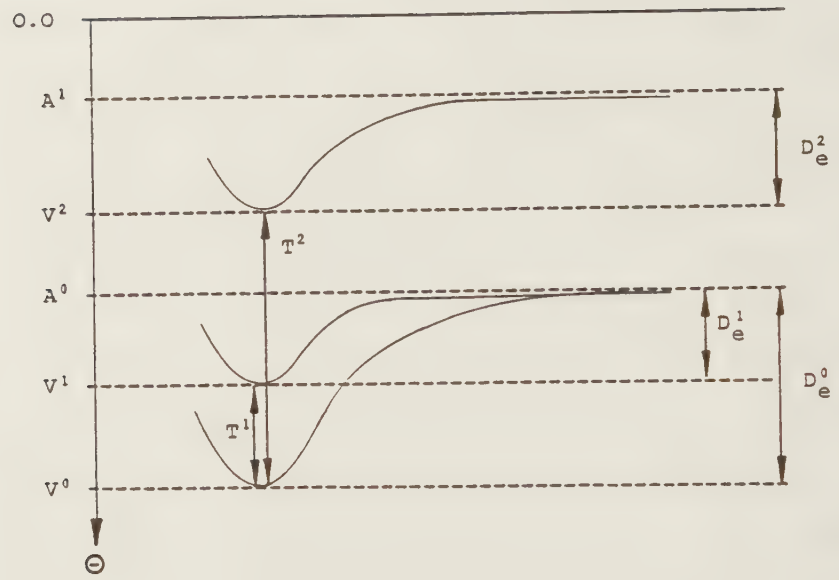


Abb.13 Beispiel für die Berechnung der Dissoziationsenergien angeregter Zustände relativ zum jeweiligen Potentialminimum.

Voraussetzung für die Berechnung ist natürlich, daß man die jeweiligen Dissoziationsprodukte kennt, d.h. daß man also weiß, in welchen Zuständen sich die Atome nach der Dissoziation befinden, um die Atomenergien A^n berechnen zu können. Es ist in den allermeisten Fällen möglich, die korrekten Atomzustände mit Hilfe der Non-Crossing-Rule und den Wigner-Witmer-Regeln aus den Molekülzuständen zu bestimmen <27>. Auf diese Weise wurden die Dissoziationsenergien für die wichtigsten Zustände der in Frage kommenden Moleküle berechnet.

Gemäß der Born-Oppenheimer-Näherung spielt die Kernmasse für die Berechnung der elektronischen Energie und damit der Potentialkurve eines zweiatomigen Moleküls keine Rolle. Bei Ab Initio Methoden ist dies natürlich auch der Fall. Bei der Least-Squares-Anpassung einer semiempirischen Potentialkurve an ein experimentelles Hulburt-Hirschfelder-Potential muß jedoch berücksichtigt werden, ob die entsprechenden spektroskopischen Konstanten für ein Molekül aus Atomen eines bestimmten Isotopentyps oder für eine natürliche Mischung bestimmt worden sind. In den Tabellen von Huber und Herzberg sind die Daten immer für Moleküle aus ganz bestimmten Isotopentypen angegeben. Für die Optimierung wurden nur Daten für Moleküle verwendet, die sich aus folgenden Isotopen zusammensetzen:

$$^{1}H,\ ^{7}Li,\ ^{9}Be,\ ^{11}B,\ ^{12}C,\ ^{14}N,\ ^{16}O,\ ^{19}F$$

Bei der Anpassung eines Hulburt-Hirschfelder-Potentials an die optimierten CVSCI-Kurven muß, wie schon erwähnt, der Wert für die Rotationskonstante B_e jeweils aus dem aktuellen Wert von R_e nach der Beziehung (4) errechnet werden. Dort geht, wie auch in Gleichung (6) zur Berechnung der Kraftkonstanten, die reduzierte Masse des betreffenden Moleküls ein. Für deren Berechnung wurden die relativ zu ^{12}C bestimmten Atommassen der oben angegeben Isotope verwendet <28>.

Eine Ausnahme bei der Parameteroptimierung bildet das Be_2-Molekül. Dies ist bekanntlich in seinem Grundzustand instabil, d.h. sein Potential ist repulsiv. Es existieren demnach auch keine experimentellen spektroskopischen Konstanten für dieses Molekül und dieser Fall muß in DIATCI durchwegs geson-

dert behandelt werden. Um dennoch die Be -Parameter bestimmen zu können wird in DIATCI als Referenzpotential für Be_2 statt einer Hulburt-Hirschfelder-Funktion ein Ab Initio Potential verwendet. Dies wird Punkt für Punkt jeweils mit dem zugehörigen Abstandswert per Input eingelesen. Die genaueste Ab Initio Kalkulation neueren Datums am Be_2 ist die von Liu und McLean <29>. Für die Be_2-Parameteroptimierung wurden die letzten 19 der dort angegebenen Potentialpunkte verwendet. Das Ab Initio Potential liefert für Be_2 ein schwaches Minimum mit einer Bindungsenergie von 0.1 eV. Um die zugehörigen "experimentellen" spektroskopischen Konstanten zu ermitteln wird an das Ab Initio Referenzpotential ebenfalls eine Hulburt-Hirschfelder-Funktion angepaßt.

4. Der CVSCI-Teil

In DIATCI wurde für die Kalkulation der theoretischen Potentialkurven der CVSCI-Ast aus dem Programm SNOSCI übernommen. Die entsprechenden Routinen mußten jedoch zum Teil stark modifiziert und durch neue ergänzt werden, um einen für den hier vorliegenden Spezialfall der zweiatomigen Moleküle optimierten Algorithmus zu erhalten. Neben der Optimierung des benötigten Speicherplatzes ist hier vor allem die der Rechenzeit besonders wichtig, da mit DIATCI im Gegensatz zu SNOSCI Potentialkurven in einem iterativen Verfahren mehrmals hintereinander berechnet werden müssen, d.h. also sehr viele CVSCI-Kalkulationen innerhalb eines Programmlaufs. Eine Reduktion des Speicherplatzes ließ sich bei allen Feldern vornehmen, die auf die Zahl der Orbitale oder die Zahl der Atome dimensioniert

sind. In DIATCI können nur zwei Atome statt 15 vorkommen und die maximale Zahl der Orbitale beträgt 8 statt wie in SNOSCI 30. Daraus folgt, daß eine weitere Reduktion des Speicherplatzes bei den Zweielektronen-Integralen möglich sein muß. Bei 8 MO's ist die maximal mögliche Zahl verschiedener Zweielektronen-Integrale gleich 666. Diese können im Gegensatz zu SNOSCI im Hauptspeicher gehalten werden, was einen besonders effizienten Transformationsalgorithmus ermöglicht.

Die Transformation der Einelektronenintegrale ist trivial und es soll hier nur der Algorithmus der Transformation der Zweielektronen-Integrale beschrieben werden. In diesem Fall lohnt es sich, die Vereinfachungen voll auszunutzen, die das semiempirische Modell mit sich bringt, nämlich die extrem eingeschränkte Zahl von Zweielektronen-Integralen in der AO-Basis. Im Rahmen des INDO-Modells können nur folgende Integrale vom Coulomb- bzw. Austauschtyp mit den entsprechenden Indexsymmetrien auftreten:

$(\mu\mu\|\mu\mu)$;	$(\mu\nu\|\mu\nu) = (\nu\mu\|\mu\nu) =$	
$(\mu\mu\|\nu\nu) = (\nu\nu\|\mu\mu)$	$(\nu\mu\|\nu\mu) = (\mu\nu\|\nu\mu)$	(12)
Coulomb	Austausch	

Diese werden zu Beginn des Programms berechnet und in einer Matrix der Dimension 8x8 gespeichert, wobei in deren unteren Dreieck die Coulomb- und im oberen Dreieck die Austauschintegrale stehen. Für einen Satz von Integralen, zwischen denen Indexsymmetrien bestehen, wird dabei nur jeweils eines berücksichtigt, so daß alle diese Integrale durch nur zwei Indices

bestimmt sind. In DIATCI wird mit reellen Orbitalen gearbeitet und so läßt sich die allgemeine Transformation eines Vierindexintegrals unter voller Ausnutzung der Indexsymmetrie der Basisintegrale in folgender Weise schreiben:

$$(ij|kl) = \sum_{\mu} c_{\mu i} c_{\mu j} c_{\mu k} c_{\mu l} \; (\mu\mu|\mu\mu)$$

$$+ \sum_{\mu} \sum_{\nu} \{c_{\mu i} c_{\mu j} c_{\nu k} c_{\nu l} + c_{\nu i} c_{\nu j} c_{\mu k} c_{\mu l}\} \; (\mu\mu|\nu\nu) \qquad (13)$$

$$+ \sum_{\mu} \sum_{\nu} \{c_{\mu i} c_{\nu j} c_{\mu k} c_{\nu l} + c_{\nu i} c_{\mu j} c_{\mu k} c_{\nu l} + c_{\nu i} c_{\mu j} c_{\nu k} c_{\mu l} + c_{\mu i} c_{\nu j} c_{\nu k} c_{\mu l}\}$$

$$\cdot (\mu\nu|\mu\nu)$$

Die echten Coulomb- und Austauschintegrale in der MO-Basis $(ii|jj)$ und $(ij|ij)$ werden bei der späteren Berechnung der Matrixelemente des Hamiltonoperators über Slaterdeterminanten besonders häufig gebraucht. Darum werden sie separat transformiert und ebenfalls unter Ausnutzung ihrer Indexsymmetrien in einer einzigen 8x8-Matrix gespeichert. Für diesen Sonderfall ist ein Transformationsalgorithmus möglich, bei dem keine Mehrfachberechnung partieller Koeffizientenprodukte vom Typ $c_{\mu i} c_{\mu j}$ nötig ist, da diese bereits im Voraus berechnet werden und in einer dreifach indizierten Matrix gespeichert werden können. Dadurch wird die nötige Anzahl von Multiplikationen und damit die Rechenzeit auf das Mindestmaß reduziert.

Für den überwiegenden Rest der Vierindexintegrale wird ein anderer Algorithmus zur Transformation und Speicherung benötigt. Bei einem Orbitalsatz der Dimension n ist die Gesamtzahl N <u>verschiedener</u> Vierindexintegrale $(ij|kl)$ durch die Beziehung

$$N = \frac{m(m+1)}{2} \qquad \text{mit} \quad m = \frac{n(n+1)}{2} \qquad (14)$$

gegeben. In DIATCI ist n=8 und somit N=666. Die Speicherung dieser Integrale erfolgt in kanonischer Reihenfolge in einem Vektor, d.h. es gilt immer:

$$\begin{matrix} i \geq j \\ k \geq l \end{matrix} \quad \text{und} \quad (ij) \geq (kl) \qquad (15)$$

Zur Wiederauffindung bestimmter Integrale in den späteren Schritten der CI-Kalkulation muß also nur deren kanonischer Index berechnet werden. Der wesentliche Schritt zur Reduktion der Transformationszeit besteht hier in der Vorausberechnung partieller Koeffizientenprodukte vom Typ $c_{\mu i}c_{\mu j}$ und Summen derartiger Produkte vom Typ $c_{\mu i}c_{\nu j}+c_{\nu i}c_{\mu j}$, die für alle Paare ij und $\mu\nu$ nur einmal ausgerechnet werden. Für ein gegebenes ij-Paar kann man die partiellen Produkte als die Diagonalelemente und deren Summen als die Nichtdiagonalelemente im unteren Dreieck einer 8x8-Matrix auffassen, d.h. es müssen also insgesamt 36 Matrixelemente abgespeichert werden. Da es genau 36 ij-Paare gibt, läßt sich demnach die gesamte Information in einer 36x36-Matrix unterbringen. Im Sinn der "Partial Sum Methode" entspricht dies bereits einer halben Integraltransformation. Zur vollständigen Transformation werden anschließend in einer 4-fach geschachtelten Schleife über die Indices ijkl die zuvor berechneten partiellen Koeffizientenprodukte und deren Summen unter voller Ausnutzung der Indexsymmetrie der transformierten Integrale kombiniert. Bei jedem Integral wird dabei vorher an Hand der Charaktere der zugehörigen MO's geprüft, ob der Integrand totalsymmetrisch ist, d.h. ob das Integral aus Symmetriegründen verschwindet.

Die wesentlichste Zeitersparnis bei der mehrfachen Berechnung von Potentialkurven wird in DIATCI dadurch erreicht, daß die CSF's für alle Zustände nur ein einziges Mal vor Beginn der Iterationen generiert werden und die Berechnung der Potentiale für die einzelnen Zustände "vertikal" erfolgt. Da es sich um eine volle CI-Rechnung handelt, ist deren Resultat invariant bezüglich einer unitären Transformation des Orbitalsatzes. Es ist also möglich, für alle Bereiche der Potentialkurven beliebiger Zustände stets ein und denselben Orbitalsatz einzusetzen. In DIATCI werden die im vorigen Kapitel beschriebenen Eigenfunktionen des Einelektronen-Modell-Hamiltonoperators verwendet, die ein einziges Mal ausgerechnet werden. Im Prinzip ist es dabei gleichgültig, an welchem Punkt der Potentialkurven diese MO-Kalkulation erfolgt. In DIATCI wird jedoch immer der experimentelle Gleichgewichtsabstand des Grundzustands verwendet, da an diesem Punkt in keinem Fall damit zu rechnen ist, daß mehr als 3-fache Entartungen der Orbitale auftreten, was zum Zusammenbruch des implementierten gruppentheoretischen Formalismus führen würde.

Sofort nach der Berechnung der Orbitale werden diese wie üblich in Sätze unterteilt und in der abelschen Untergruppe symmetrieadaptiert. Die für den CSF-Generierungsalgorithmus benötigte Matrixrepräsentation des nichtkommutierenden Symmetrieoperators der entsprechenden nichtabelschen Gruppe (hier der $\hat{C}_9$-Operator) kann jetzt zunächst in der AO-Basis berechnet werden und braucht dann auch nur einmal in die Basis der MO's transformiert werden. Ebenfalls ein für allemal werden die für die Integraltransformation benötigten partiellen MO-Koeffizientenprodukte berechnet. Auf der Grundlage der symmetrieadaptier-

ten Orbitale erfolgt dann die CSF-Generierung für alle n Zustände nach dem im vorigen Kapitel beschriebenen Algorithmus. Nur werden in DIATCI die CSF's für mehrere Zustände hintereinander auf das Formula Tape geschrieben. Um die CSF's für einen bestimmten Zustand später wiederzufinden, muß lediglich der Laufindex des ersten und des letzten Superblocks gespeichert werden, der CSF's dieses Zustands enthält. Die Berechnung der n Potentialkurven erfolgt dann "vertikal", d.h. für einen gegebenen Punkt des universellen Abstandsvektors R werden gleich alle n zugehörigen Punkte ausgerechnet. Dieses Verfahren hat den großen Vorteil, daß die trotz Optimierung immer noch relativ "teure" Integraltransformation pro Abstandspunkt nur einmal vorgenommen werden muß. Genaugenommen handelt es sich ja hier nur noch um eine halbe Transformation, die pro Abstandspunkt erfolgt, da ja die partiellen MO-Koeffizientenprodukte bereits ein für allemal zu Anfang berechnet worden sind.

Nach der Integraltransformation werden für die n Zustände der Reihe nach die CSF's vom Formula Tape in den Hauptspeicher geholt, die zugehörige CI-Matrix nach dem im vorigen Kapitel beschriebenen Algorithmus berechnet und das CI-Eigenwertproblem gelöst. Die Speicherung der Potentialpunkte in dem Vektor $\bar{V}$ erfolgt jedoch nicht in der Reihenfolge der vertikalen Berechnung, sondern derart, daß sie am Ende blockweise sequentiell in dem entsprechenden Feld stehen.

Bei der Lösung des CI-Eigenwertproblems im Rahmen von DIATCI ergab sich das Problem, daß die ursprünglich verwendete Routine mit dem Shavitt-Algorithmus in einigen Fällen nicht mehr brauchbar war, da es bei großen Atomabständen zu Konvergenzschwierigkeiten kam. Es wurden deshalb stattdessen aus der

EISPACK-Sammlung die Routinen TRED3 und TRIDIB in DIATCI eingebaut, die den tiefsten Eigenwert nach der Bisection-Methode berechnen. Diese Routinen benötigen jedoch das komplette untere Dreieck der CI-Matrix sequentiell im Hauptspeicher. Um diese Routinen also verwenden zu können, mußte ein Teil des Algorithmus zur Berechnung und Speicherung der CI-Matrix modifiziert werden. Bei der Erweiterung des DIATCI-Programms auf heteronukleare zweiatomige Moleküle ergab sich jedoch ein Dimensionsproblem. Wegen der geringeren Symmetrie der heteronuklearen Moleküle treten hier zum Teil wesentlich größere CI-Matrizen auf, die auf keinen Fall mehr in der erforderlichen Weise komplett sequentiell gespeichert werden können. Deshalb ist in der augenblicklichen Version von DIATCI zusätzlich auch noch der ursprüngliche Shavitt-Algorithmus implementiert, der bei allen Molekülen benutzt werden muß, bei denen die Dimension der CI-Matrix 300 überschreitet. Es sind dies die Moleküle CN, BO, BeF, BN und LiO. In diesen Fällen muß mit partiell konvergierten Resultaten gearbeitet werden. Der Fehler liegt dabei in der Regel jedoch nur in der Größenordnung von 10^{-4} eV.

5. Programmtest

Bei einem Programm vom Umfang und der Komplexität wie DIATCI ist es unerläßlich, ausführliche und genaue Tests vorzunehmen. In diesem Fall konnte glücklicherweise zu diesem Zweck auf zwei Programme zurückgegriffen werden, die bereits früher im Arbeitskreis von Prof. Binsch entwickelt worden waren. Dabei handelt es sich um die Spezialprogramme HODIAT und HYDRID zur Durchführung von CVSCI-Rechnungen an Grundzuständen homonuklearer zweiatomiger Moleküle bzw. binärer Hydride. Da diese Programme auf einer von DIATCI völlig verschiedenen Strategie beruhen, ist es durch direkten gegenseitigen Vergleich der Resultate möglich, zu einer weitgehenden Sicherheit hinsichtlich des korrekten Funktionierens beider Programmsysteme zu gelangen. In HODIAT bzw. HYDRID wird mit den folgenden komplexen SALCAO's (Symmetryadapted Linear Combination of Atomic Orbitals) gearbeitet, die Eigenfunktionen des $\hat{L}_z$-Operators sind und direkt als Orbitalsatz für die CI-Kalkulation verwendet werden:

$$\sigma_{1g} = 1/\sqrt{2}(2s_A + 2s_B) \qquad \sigma_g = 1/\sqrt{2}(2s_A + 1s_B)$$

$$\sigma_{2g} = 1/\sqrt{2}(2p_{zA} + 2p_{zB}) \qquad \sigma_u = 1/\sqrt{2}(2s_A - 1s_B)$$

$$\sigma_{1u} = 1/\sqrt{2}(2s_A - 2s_B) \qquad p_A^o$$

$$\sigma_{2u} = 1/\sqrt{2}(2p_{zA} - 2p_{zB}) \qquad p_A^+$$

$$\pi_u^+ = 1/\sqrt{2}(2p_A^+ + 2p_B^+) \qquad p_A^-$$

$$\pi_u^- = 1/\sqrt{2}(2p_A^- + 2p_B^-) \qquad \text{mit}$$

$$\pi_g^+ = 1/\sqrt{2}(2p_A^+ - 2p_B^+) \qquad p^+ = 1/\sqrt{2}(p_x + ip_y)$$

$$\pi_g^- = 1/\sqrt{2}(2p_A^- - 2p_B^-) \qquad p^- = 1/\sqrt{2}(p_x - ip_y)$$

$$p^o = p_z$$

Diese komplexen Orbitale sind im Gegensatz zu den in DIATCI verwendeten reellen Orbitalen keine Eigenfunktionen des $\hat{\sigma}_v$-Operators. Während DIATCI eine Faktorisierung nach allen möglichen mit $\hat{\mathcal{H}}$ kommutierenden Operatoren durchführt, ist bei HODIAT bzw. HYDRID diejenige nach $\hat{\sigma}_v$ also nicht möglich. Es können demnach Σ^+ und Σ^- Zustände nicht unterschieden werden. Daraus folgt, daß die Dimension der CI-Expansion, d.h. die Gesamtzahl der CSF's und Slaterdeterminanten in den beiden Programmsystemen verschieden sein muß.

Die Generierung der Slaterdeterminanten erfolgt bei HODIAT nach einem vollkommen verschiedenen Algorithmus als in DIATCI. Da bei den binären Hydriden nur sehr wenige Slaterdeterminanten auftreten können, werden diese für das Programm HYDRID in geeigneter Form auf Datenkarten eingelesen. Die Methode zur Berechnung und Diagonalisierung der CI-Matrix unterscheidet sich bei HODIAT/HYDRID völlig von derjenigen in DIATCI.

Die von mir vorgefundene Version von HYDRID führte beim LiH ganz offensichtlich zu einem falschen Resultat. Der Fehler konnte jedoch lokalisiert und behoben werden. Um ganz sicher zu gehen, daß das Ergebnis von HYDRID nun korrekt war, wurde eine CVSCI-Rechnung am LiH mit demselben Basissatz von Hand durchgeführt. Es ergab sich völlige Übereinstimmung der Ergebnisse.

Da eine Kalkulation des H_2-Moleküls mit HODIAT nicht möglich ist, wurde für diesen Fall ein Spezialprogramm geschrieben. Damit waren die Voraussetzungen erfüllt, um an allen homonuklearen zweiatomigen Molekülen der ersten Achterperiode sowie an H_2 und den binären Hydriden LiH bis FH Vergleichskalkulationen mit DIATCI und den anderen Programmen durchzuführen. Diese führten für jeweils verschiedene Atomabstände

stets zu völliger Übereinstimmung der Resultate.

Trotz dieses befriedigenden Testergebnisses wurde noch der CSF-Generierungsalgorithmus aller Programme einer zusätzlichen Prüfung unterzogen. Für den $^1\Sigma_g^+$ Zustand des Be_2 -Moleküls und den Σ^+ Zustand des BH-Moleküls wurde die korrekte Zahl von Konfigurationen, Slaterdeterminanten und CSF's gruppentheoretisch abgeleitet und mit den entsprechenden Zahlen verglichen, die die CSF-Generierungsalgorithmen von DIATCI, HODIAT und PARHYD liefern. Dabei wurde die Tatsache berücksichtigt, daß in DIATCI wie bereits erwähnt auch der $\hat{\sigma}_v$-Operator bei der Symmetrieadaption benützt wird, was hier zu einer geringeren Zahl von Slaterdeterminanten und CSF's führt. Es ergab sich völlige Übereinstimmung zwischen den gefundenen und theoretisch vorhergesagten Ergebnissen.

B. Die Bestimmung der molekularen Parameter

1. Die Anfangssituation

Das in SNOSCI implementierte semiempirische Modell auf der Grundlage des einfachen INDO-Formalismus enthält zunächst nur den Slaterexponenten ζ und den Bindungsparameter β° als atomspezifische Größen, die mit dem Programm DIATCI bestimmt werden sollen. Es erscheint sinnvoll, die für die Atome des Typs A spezifischen Parameter ζ_A und β_A° an Hand der Potentialkurven des entsprechenden homonuklearen zweiatomigen Moleküls A_2 zu adjustieren. Dabei können die Parameter jedoch nur hinsichtlich einer möglichst guten Reproduktion der spektroskopischen Konstanten dieser homonuklearen zweiatomigen Moleküle optimiert werden. Dies ist aber nicht das einzige Kriterium für die Qualität der Parameter. Ein auf diese Weise gefundener Parametersatz muß darüberhinaus auch dann noch befriedigende Resultate liefern, wenn er auf heteronukleare zweiatomige und ganz allgemein auf polyatomare Moleküle übertragen wird. Dabei kommt es nicht nur auf die möglichst gute Reproduktion spektroskopischer Konstanten an, sondern ebenso z.B. auf eine gute Übereinstimmung der HF-Orbitalenergien mit den Ergebnissen von Ab Initio Kalkulationen bzw. mit den experimentellen Ionisationspotentialen.

Der erste Versuch zur Bestimmung eines Parametersatzes wurde zunächst nur an den Grundzuständen der homonuklearen Moleküle vorgenommen, wobei jeweils der Slaterexponent und der β°-Parameter gleichzeitig als variable Parameter eingesetzt wurden. Die mit diesem Parametersatz erhaltenen Resultate wiesen alle in gleicher Weise eine Reihe von Defekten auf. Die

berechneten Potentialkurven der homonuklearen zweiatomigen Moleküle zeigten alle bei zunehmendem Kernabstand ein zu frühes Ansteigen auf das Dissoziationslimit, was generell zu große Kraftkonstanten zur Folge hatte. Die Dissoziationsenergien und Gleichgewichstabstände waren in allen Fällen zu groß. Die HF-Orbitalenergien der zweiatomigen Moleküle und der Kohlenwasserstoffe Methan, Ethylen, Acetylen und Ethan waren betragsmäßig zu klein, d.h. die Orbitale lagen zu hoch. Darüberhinaus waren bei C_2 und N_2 sowie bei Ethylen und Acetylen die Reihenfolge bzw. die Energiedifferenz von σ- und π-Orbitalen falsch. Als Folge davon erhielt man nicht die richtige Reihenfolge bei der Berechnung der 6 untersten angeregten Zustände des N_2-Moleküls. In vielen Fällen war außerdem die Korrelationsenergie zu groß.

Aus diesen Resultaten mußte der Schluß gezogen werden, daß das verwendete semiempirische Modell noch grundsätzliche Defekte aufweist, da sich diese bei allen betrachteten Fällen in gleicher Weise äußern. Diese Tatsache gab jedoch gleichzeitig Anlass zu der Hoffnung, daß sich durch geeignete Verbesserungen am Modell die Defekte bei allen Molekülen gleichzeitig beseitigen lassen müssen. Es zeigte sich, daß mit dem Least-Squares Verfahren allein noch nicht das Ziel erreicht werden kann, einen optimalen Parametersatz zu bestimmen. Vielmehr ist es zunächst notwendig, ein verbessertes semiempirisches Modell zu finden, in dessen Rahmen dann erst mit DIATCI ein Parametersatz bestimmt werden kann, der alle zuvor genannten Bedingungen erfüllt.

Der bei der durchgeführten Anpassung der Grundzustandspotentiale am deutlichsten aufgetretene Fehler bestand in dem zu frühen Ansteigen der Kurven zur Asymptote und den damit verbundenen zu großen Kraftkonstanten. Es schien also nicht möglich zu sein, mit den zwei variablen Parametern ζ und β° eine gleich gute Anpassung der Potentiale in der Nähe des Gleichgewichtsabstands und bei größeren Atomabständen zu erhalten. Es wurde daher zunächst der Versuch unternommen, mehr Flexibilität durch das Konzept der Double-Zeta Basisfunktionen zu erreichen. Dies durfte jedoch nicht auf Kosten der Übersichtlichkeit und Einfachkeit des Modells erfolgen. Es wurde daher der Versuch unternommen, einen Satz von Double-Zeta Basisfunktionen mit einem fixierten Mischungsverhältnis der Funktionskoeffizienten und der Slaterexponenten zu finden. Die entsprechenden Formeln für die in einer derartigen Basis auftretenden Integrale wurden abgeleitet und programmiert.

Die mit DIATCI in dieser Basis erhaltenen optimierten Grundzustandspotentiale der homonuklearen zweiatomigen Moleküle lieferten zwar deutlich kleinere Kraftkonstanten. Es zeigte sich jedoch, daß die Kurven alle nicht zum richtigen Dissoziationslimit liefen. Eine genaue Analyse dieses Befundes ergab, daß die globale Verwendung einer solchen Double-Zeta Basis innerhalb des INDO-Formalismus zu Inkonsistenzen bei der Anwendung der ZDO-Näherung, insbesondere bei den Zweielektronen-Integralen, führt und deshalb grundsätzlich nicht möglich ist. Es erschien jedoch theoretisch möglich, eine derartige Basis ausschließlich bei der Berechnung der Überlappungsintegrale zu benutzen und so doch die erwünschte größere Flexibilität unter Beibehaltung der internen Konsistenz einzu-

führen. Die mit diesem Modell erhaltenen optimierten Potentiale waren auch ausnahmslos perfekte Anpassungen an die entsprechenden Hulburt-Hirschfelder-Potentiale. Leider waren jedoch die mit dem so erhaltenen Parametersatz berechneten HF-Orbitalenergien physikalisch völlig unsinnig. Daher wurde das Double-Zeta Konzept endgültig verworfen. Stattdessen konnte durch eine Reihe anderer Maßnahmen das Modell weitgehend in der gewünschten Weise verbessert werden, die in den folgenden Abschnitten im Einzelnen erläutert werden.

2. Verbesserung der Formel für die Resonanzintegrale

Für die Resonanzintegrale wurde bis jetzt wie auch im ursprünglichen INDO-Modell die sog. Mulliken-Näherung verwendet:

$$\beta_{\mu\nu} = \beta^{o}_{AB} S_{\mu\nu} = \frac{1}{2}(\beta^{o}_{A} + \beta^{o}_{B}) S_{\mu\nu} \qquad (1)$$

Bei diesem Ansatz wird zwar die Größe der Ladungsdichte $\phi^{A}_{\mu}\phi^{B}_{\nu}$ durch das Überlappungsintegral $S_{\mu\nu}$ berücksichtigt, nicht jedoch deren räumliche Verteilung. Daher liefert diese Näherung nur für den Anteil der Elektron-Kern-Anziehungsintegrale innerhalb des Resonanzintegrals meist gute Resultate, nicht jedoch für den Anteil der kinetischen Energie, da dieser grundsätzlich nicht von der Größe, sondern von der räumlichen Verteilung der Zweizentrenladungsdichte abhängt. Die Integrale der kinetischen Energie sollten daher nicht durch die Mulliken-Näherung approximiert werden. Eine gesonderte Behandlung des Anteils der potentiellen und kinetischen Energie innerhalb des Resonanzintegrals wird also eine Verbesserung des Modells mit sich bringen. Insbesondere das bisher bei der Verwendung der Mulli-

ken-Näherung beobachtete zu frühe Ansteigen der mit DIATCI berechneten Potentialkurven hängt maßgeblich mit dem falschen Verhalten der Integrale der kinetischen Energie bei zunehmendem Abstand zusammen.

Eine Verbesserungsmöglichkeit besteht darin, die Integrale der kinetischen Energie gemäß den von Roothaan angegebenen Formeln <30> explizit über STO's auszurechnen und die Mulliken-Näherung nur für die verbleibenden Elektron-Kern-Anziehungsintegrale anzuwenden. Auch diese Integrale der potentiellen Energie hängen jedoch in gewissem Maß von der räumlichen Verteilung der Ladungsdichte $\phi_\mu^A \phi_\nu^B$ ab, und werden durch die Mulliken-Näherung in vielen Fällen unterschätzt.

Die befriedigendste und theoretisch sauberste Lösung für die Berechnung der Resonanzintegrale besteht demnach darin, auch diese Integrale der potentiellen Energie explizit über STO's nach den Roothaan-Formeln auszurechnen. Damit ist das korrekte Verhalten aller Integrale mit zunehmendem Kernabstand gewährleistet. Die Anpassung an experimentelle Daten erfolgt dabei nach wie vor durch den Parameter β_{AB}^o:

$$\beta_{\mu\nu} = \beta_{AB}^o (\langle\mu|\hat{T}|\nu\rangle - \langle\mu|\hat{V}_A|\nu\rangle - \langle\mu|\hat{V}_B|\nu\rangle) \qquad (2)$$

Dieser jetzt dimensionslose Proportionalitätsfaktor β_{AB}^o wird, wie bisher, aus den entsprechenden atomspezifischen Parametern erhalten, die mit DIATCI optimiert werden:

$$\beta_{AB}^o = \frac{1}{2}(\beta_A^o + \beta_B^o) \qquad (3)$$

wo $0 < \beta_A^o \leq 1$ und $0 < \beta_B^o \leq 1$

3. Unterscheidung der Slaterexponenten für Repulsion, s- und p-Orbitale sowie der β^{o}-Parameter für σ- und π-Bindungen.

Die Integrale der kinetischen Energie und der potentiellen Energie, die man zur Berechnung der Resonanzintegrale benötigt, werden nach den von Roothaan angegebenen Formeln beim Wasserstoff über 1s und bei allen anderen Atomen über 2s und 2p STO's berechnet. Hier ist es ohne die geforderte Rotationsinvarianz aufzugeben möglich, eine höhere Flexibilität des Modells zu erreichen, indem für s- und p-Orbitale verschiedene Slaterexponenten eingesetzt werden. Damit stellt sich jedoch die Frage, welche Slaterexponenten man für die Berechnung der Repulsionsintegrale verwenden soll. Diese werden ja zur Erhaltung der Rotationsinvarianz ausschließlich über s-Orbitale ausgerechnet. Es hat sich gezeigt, daß die Repulsionsintegrale und hier vor allem die mit F^{o} bezeichneten Zweielektronen-Zweizentrenintegrale ganz maßgeblich die Größe der Korrelationsenergie bestimmen. Um diese separat adjustieren zu können ist es demnach vorteilhaft, für die Berechnung der Repulsionsintegrale nicht denselben Slaterexponenten für s-Orbitale zu verwenden, der in die Resonanzintegrale eingeht, sondern hier einen davon unabhängigen Wert ζ_r einzusetzen. Damit erfordert das Modell nun drei verschiedene Sätze von Slaterexponenten, die jeweils mit ζ_s, ζ_p und ζ_r bezeichnet werden.

Das bisherige Modell führte zu einer energetisch falschen Relation der σ- und π-Orbitale und als Konsequenz daraus zu einer entsprechend falschen Voraussage der energetischen Reihenfolge angeregter Zustände z.B. beim N_2-Molekül. Um diesen Defekt zu beheben muß eine weitere Modifikation der Formel zur

Berechnung der Resonanzintegrale vorgenommen werden, die eine Unterscheidung von σ- und π-Bindungen möglich macht. In der CNDO/S Methode von Jaffé und DelBene <31> wird im Rahmen der Mulliken-Näherung ein sog. π-Faktor bei der Berechnung der Resonanzintegrale eingeführt, mit dem die Stärke der π-Bindungen herabgesetzt werden kann. Aus der Literatur <32> ist bekannt, daß die Einführung eines solchen Faktors unter voller Beibehaltung der Rotationsinvarianz möglich ist, wenn sie auf der Ebene eines lokalen zweiatomigen Koordinatensystems erfolgt. In diesem lokalen Koordinatensytem liegen die beiden Atome jeweils am Zentrum eines kartesischen Koordinatensystems, wobei die z-Achsen entlang der Kernverbindungslinie aufeinander zuweisen und die x- und y-Achsen zueinander parallel sind, so daß hier demnach eindeutig zwischen σ- und π-Bindungen unterschieden werden kann. Nach der Berechnung eines Resonanzintegrals in diesem lokalen Korrdinatensystem muß es mit Hilfe der entsprechenden Richtungskosinus in das globale Molekülkoordinatensystem transformiert werden. Die Verallgemeinerung der π-Faktor-Methode, die noch mehr Flexibilität ermöglicht, ist die generelle Verwendung separater β^{o}-Parameter für σ- und π-Bindungen im lokalen Koordinatensystem. Bei der Berechnung der Resonanzintegrale in DIATCI bzw. SNOSCI wurde deshalb die Möglichkeit separater β^{o}-Parametersätze eingebaut, die mit β^{o}_{σ} und β^{o}_{π} bezeichnet werden.

Durch die Unterscheidung der Slaterexponenten für Repulsion, s- und p-Orbitale, sowie die Unterscheidung von β^{o}-Parametern für σ- und π-Bindungen ist die Gesamtzahl der zu bestimmenden Parameter von bisher 2 auf nun 5 angestiegen. Dies bedeutet für das Programm DIATCI keine prinzipiellen Schwierig-

keiten, da mit dem dort benützten Algorithmus theoretisch beliebig viele Parameter unabhängig variiert und optimiert werden können. In diesem Fall ist jedoch mit einer hohen Korrelation der Slaterexponenten und β^{o}-Parameter untereinander, sowie auch mit einer Korrelation zwischen diesen Parametern zu rechnen, die im allgemeinen zu unbrauchbaren Ergebnissen führt, oder sogar die Konvergenz des iterativen Verfahrens verhindert. Versuche, diese Parameter alle gleichzeitig zu optimieren schlugen erwartungsgemäß fehl. Deshalb wurde in DIATCI die Möglichkeit eingebaut, bei den Parameterpaaren ζ_s/ζ_p sowie $\beta_\sigma^o/\beta_\pi^o$ jeweils nur einen Parameter zu variieren, wobei der jeweils andere in einem vorgegeben Verhältnis "mitgeschleppt" wird. Dabei ist natürlich die Möglichkeit eingeschlossen, das alte Modell zu reproduzieren, wenn dieses Verhältnis gleich Eins gesetzt wird, d.h. beispielsweise ζ_s immer gleich ζ_p ist. Bei dem Slaterexponenten für die Repulsionsintegrale ζ_r wurde auf eine automatische Optimierung ganz verzichtet, da dieser relativ leicht "von Hand" adjustiert werden kann.

4. Fischer-Kollmar Formel

Die Wechselwirkung eines Valenzelektrons an einem Atom A mit dem Rumpf eines elektroneutralen Atoms B wird als Penetrationsintegral bezeichnet und durch die Beziehung $Z_B^{core}\gamma_{AB}-V_{AB}$ wiedergegeben. In dem ursprünglichen INDO-Formalismus werden wie auch in CNDO/2 diese Integrale vollständig vernachlässigt, indem man die Approximation $V_{AB} = Z_B^{core}\gamma_{AB}$ verwendet. Im CNDO/1 Modell dagegen werden diese Integrale alle berücksichtigt, was oft zu kurze Gleichgewichtsabstände zur Folge hat, da sich durch diese

Wechselwirkungen der Kernabstand verringert. Einen Mittelweg stellt die von Fischer und Kollmar vorgeschlagene Variante dar <33>, bei der die Elektron-Kern-Wechselwirkungsenergie V_{AB} nach der Beziehung

$$V_{AB} = Z_B^{core}\{(1-\alpha)\gamma_{AB} + \frac{\alpha}{\sqrt{R_{AB}^2 + 1/\zeta_A^2}}\} \qquad (4)$$

berechnet wird, wobei α eine justierbare Konstante darstellt. Der zweite Term ist eine Interpolationsformel für die V_{AB} Integrale mit dem korrekten Grenzverhalten. Eine theoretisch sauberere Lösung besteht darin, diese Interpolationsformel durch das entsprechende explizit nach den Roothaan-Formeln über s-STO's berechnete Integral zu ersetzen:

$$V_{AB} = Z_B^{core}\{(1-\alpha)\gamma_{AB} + \alpha\langle\mu|\frac{1}{R_{B1}}|\mu\rangle\} \qquad (5)$$

Damit verfügt man über einen zusätzlichen Parameter, mit dem eine Feinadjustierung der Gleichgewichtsabstände möglich ist. Dabei handelt es sich um einen globalen Parameter, der für alle Atomtypen denselben Wert besitzt.

5. Gewichtetes Least-Squares Verfahren

Trotz der bereits beschriebenen Optimierungsmaßnahmen kostet die Berechnung von Potentialkurven mit dem Programm DIATCI nach wie vor erhebliche Rechenzeit. Besonders beim B_2, C_2 und N_2 Molekül, wo die CSF-Basis für eine CVSCI-Kalkulation am größten ist, kann eine iterative Parameteroptimierung nur noch dann innerhalb der vom Leibniz-Rechenzentrum für Benutzer gesetzten maximalen Rechenzeit erfolgreich durchgeführt werden, wenn die Anzahl der Potentialpunkte hinreichend klein gewählt wird. Eine geringe Punktdichte auf den Potentialen hat jedoch zur Konsequenz, daß bei der Minimisierung des Fehlerfunktionals ϕ alle Punkte auf den Kurvenbereichen mit der größten Steigung mit überproportionalem Gewicht berücksichtigt werden, da hier schon kleine horizontale Verschiebungen des theoretischen Potentials $\bar{V}$ gegenüber dem Referenzpotential V zu extremsten Beiträgen in ϕ führen.

Bei den bisherigen Optimierungsversuchen führte dies deshalb fast in allen Fällen zu einer fast exakten Übereinstimmung des berechneten und experimentellen Gleichgewichtsabstands, da dieser ja ein direktes Maß für die gegenseitige horizontale Verschiebung von V und $\bar{V}$ ist. Dagegen waren die Dissoziationsenergien in der Regel viel zu groß, da in dem kleinen Potentialabschnitt im Bereich des Minimums immer nur wenige Punkte liegen, die auch noch mit kleinem Gewicht berücksichtigt werden. Da eine Erhöhung der Punktdichte nicht in Frage kommt, kann dieser Defekt nur durch die Anwendung eines gewichteten Least-Squares Verfahrens beseitigt werden. Dazu muß in dem Ausdruck für das Fehlerfunktional ϕ eine Diagonalmatrix $\underset{\sim}{W}$

eingeschoben werden, deren Diagonalelemente w_i die Gewichtsfaktoren für die einzelnen Potentialpunkte darstellen:

$$\phi = (V - \bar{V})^T \underset{\sim}{W} (V - \bar{V}) \qquad (6)$$

Diese Gewichtsfaktoren wählt man so, daß sie gerade den vorher beschriebenen, durch die geringe Punktdichte hervorgerufenen Defekt kompensieren. Dabei muß die Randbedingung beachtet werden, daß die Gewichtsfaktoren auch das richtige Grenzverhalten bei der Steigung Null und bei unendlicher Steigung aufweisen. Bezeichnet man den Steigungswinkel des Potentials mit α, erhält man einen geeigneten Satz von Gewichtsfaktoren durch die Beziehung:

$$w_i = \cos^2\alpha_i = \frac{1}{(1+\tan^2\alpha_i)} = \frac{1}{1+(dy_i/dx_i)^2} \qquad (7)$$

Diese Faktoren gleichen den Defekt bei korrektem Grenzverhalten aus:

Steigung	0	$\frac{1}{2}$	∞
w_i	1	$\frac{1}{2}$	0

In DIATCI werden die Gewichtungsfaktoren für jeden Punkt vor Eintritt in die Iterationen durch numerische Differentiation an Hand des Referenzpotentials V berechnet und in einem Vektor gespeichert.

6. Der endgültige Parametersatz

Um die Eigenschaften des durch die in den vorangegangenen Abschnitten erläuterten Modifikationen nun wesentlich flexibleren Modells genau kennenzulernen, sollte an einem repräsentativen Beispiel eine Serie von Kalkulationen mit unterschiedlicher Konstellation der Parameter untersucht werden. Es erschien sinnvoll, hierzu das N_2-Molekül auszuwählen, da die Qualität der jeweils erhaltenen Parameter auch hinsichtlich der Reproduktion angeregter Zustände beurteilt werden sollte und in diesem Fall die entsprechenden experimentellen Daten für viele Zustände bekannt sind. Die Auswertung der Testserie ergab folgenden Befund: Durch Anhebung des Fischer-Kollmar Parameters α auf 0.4 ist es möglich, den berechneten Gleichgewichtsabstand des Grundzustands bis nahezu auf den experimentellen Wert zu verkleinern und insgesamt eine sehr gute Anpassung des Grundzustandspotentials zu erhalten. Es zeigte sich jedoch leider, daß dann gleichzeitig die angeregten Zustände sehr schlecht reproduziert werden, da die Vergrößerung des α-Parameters die Beträge der entsprechenden Anregungsenergien T_e drastisch verkleinert. Der Fischer-Kollmar Parameter α muß daher auf 0.1 festgesetzt werden. Um trotzdem die erwünschte Verkürzung des Gleichgewichtsabstands zu erreichen, wurde ein sanfteres Kernpotential eingeführt, da in unserem Fall die Atomrümpfe mit ihren sich in gewissem Maß durchdringenden 1s-Schalen schlecht durch das Punktladungsmodell beschrieben werden. Diese Tatsache kann durch die Einführung eines Korrekturterms berücksichtigt werden. Für den neu hinzukommenden Parameter γ erwies sich ein Wert von 2.0 als optimal.

$$V = Z_A^{core}\ Z_B^{core}\ (1/R_{AB} - e^{-\gamma R_{AB}}) \qquad (8)$$

Um die falsche Sequenz der HF-Orbitalenergien und die daraus resultierende falsche Sequenz der angeregten Zustände zu korrigieren, wurde im Rahmen der Testserie genau die Auswirkung einer Aufspaltung der Slaterexponenten ζ_s und ζ_p sowie der β_σ^o - und β_π^o-Parameter auf diesen Defekt untersucht. Es zeigte sich, daß die richtige Sequenz sowohl erhalten werden kann, wenn $\beta_\pi^o<\beta_\sigma^o$ gesetzt wird, als auch wenn man $\zeta_p>\zeta_s$ wählt. Im Fall der Unterscheidung von β_σ^o und β_π^o ergab sich jedoch, daß eine Aufspaltung dieser beiden Parameter, die groß genug ist, um die korrekte HF-Orbitalenergiesequenz zu erhalten, gleichzeitig erneut die Beträge der Anregungsenergien drastisch verkleinert. Die Korrektur der Orbitalsequenz muß also hauptsächlich durch die Aufspaltung der Slaterexponenten ζ_s und ζ_p erfolgen. Der beste Kompromiß wurde für ein Verhältnis $\zeta_p/\zeta_s=1.4$ und $\beta_\pi^o/\beta_\sigma^o=0.9$ erhalten. In diesem Fall ergab sich beim N_2 einerseits die korrekte Sequenz der HF-Orbitalenergien, andererseits die richtige Sequenz der untersten 7 Zustände mit akzeptablen Größenordnungen für die Beträge der Anregungsenergien.

Die am Beispiel des N_2-Moleküls gewonnenen Erfahrungen wurden nun auf die übrigen homonuklearen zweiatomigen Moleküle übertragen. Ursprünglich war geplant, den Parameter γ, der die Größe der Korrektur des Kernpotentials bestimmt, als globalen Parameter zu betrachten und in allen Fällen auf 2.0 zu setzen. Dies erwies sich jedoch als unrealistisch, da beim O_2 und F_2 Molekül die mit $\gamma=2.0$ eingeführte Korrektur offensichtlich zu groß ist, da bekanntlich mit steigender Kernladung die inneren

Schalen von Atomen zunehmend kontrahiert werden und demnach das Punktladungsmodell weniger stark korrigiert werden muß. Mit γ=2.2 für O_2 und γ=2.4 für F_2 wurden schließlich befriedigende Resultate erhalten. Im Fall des Wasserstoffs ist im Prinzip das physikalische Argument nicht haltbar, das zur Einführung eines sanfteren Kernpotentials führte, da es sich in diesem Fall ja tatsächlich um echte Atomkerne handelt. Es spricht jedoch im Rahmen eines semiempirischen Verfahrens nichts dagegen, diesen Ansatz auch auf den Wasserstoff zu übertragen, sofern damit gute Resultate erzielt werden. Mit Ausnahme von O_2 und F_2 war dies bei allen anderen homonuklearen zweiatomigen Molekülen einschließlich H_2 für γ=2.0 der Fall.

Das beim N_2-Molekül als optimal gefundene Verhältnis von ζ_p/ζ_s und $\beta_\pi^o/\beta_\sigma^o$ wurde auf B_2, C_2, O_2 und F_2 übertragen, da Vergleichskalkulationen an diesen Molekülen ohne eine Aufspaltung dieser Parameter insbesondere bei der Reproduktion angeregter Zustände zu schlechteren Ergebnissen führten. Auf eine individuelle Optimierung dieser Parameterverhältnisse wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Bei H_2, Li_2 und Be_2 wurde von vorneherein ohne Unterscheidung von ζ_s/ζ_p bzw. $\beta_\sigma^o/\beta_\pi^o$ gearbeitet. Der separate Slaterexponent für die Repulsionsintegrale ζ_r konnte in allen Fällen "manuell" so adjustiert werden, daß die Korrelationsenergie etwa in der Größenordnung der von Ab Initio Kalkulationen erhaltenen Werte lagen. Somit wurde der endgültige Parametersatz durch Least-Squares Optimierung von ζ_s und β_σ^o bestimmt, wobei ζ_p und β_π^o im vorgegebenen fixierten Verhältnis, wie in Abschnitt 3 bereits erklärt, gleichzeitig adjustiert wurden. Der Fischer-Kollmar Parameter α wurde dabei global auf 0.1 gesetzt. Der komplette Parametersatz ist der in

Kap.II, Tab.3 reproduzierten BLOCK DATA Unterroutine aus dem SNOSCI Programm zu entnehmen. Die Slaterexponenten ζ_s, ζ_p und ζ_r finden sich in dem 3-fach indizierten Vektor SLEXP, die β_σ^o- und β_π^o-Parameter in dem 2-fach indizierten Vektor BETAO.

Eine erste probeweise Anwendung dieses Parametersatzes auf die binären Hydride sowie einige Kohlenwasserstoffe führte noch nicht zu befriedigenden Resultaten. Dies liegt offensichtlich daran, daß die aus der Least-Squares Anpassung des H_2 -Grundzustands hervorgegangenen Parameter nicht gleichzeitig zur Beschreibung von HX-Wechselwirkungen geeignet ist, da im Fall des Wasserstoffatoms, bei dem im Rahmen der VEA nur ein einziges 1s-Orbital als Basisfunktion verwendet wird, die Flexibilität des Modells äußerst limitiert ist. Es ist also demnach notwendig, für die Beschreibung der HX-Wechselwirkungen gesonderte H-Parameter zu verwenden. Daher wurde von der Möglichkeit des Programms DIATCI Gebrauch gemacht, bei fixierten X-Parametern die H-Parameter eines binären Hydrids nach dem Least-Squares Verfahren speziell für die HX-Wechselwirkung zu optimieren. Zunächst war geplant, die H-Parameter für die HX-Wechselwirkung an Hand eines einzigen repräsentativen Hydrids zu bestimmen. Da das Programm SNOSCI später vor allem auf organische Moleküle angewandt werden soll, lag es nahe, dafür das CH Molekül zu verwenden. Es stellte sich jedoch heraus, daß mit den aus einer iterativen Kalkulation am CH gewonnenen H-Parametern die übrigen binären Hydride nicht befriedigend beschrieben werden. Daher mußte das Konzept getrennter H-Parameter für die HH- und die HX-Wechselwirkung verallgemeinert werden und für jedes X-Atom ein eigener Satz von H-Parametern bestimmt werden. Dies geschah durch individuelle Least-Squares

Optimierung der H-Parameter bei allen 7 Hydriden HX, wobei die X-Parameter jeweils auf den zuvor an Hand der X_2-Kalkulationen gefundenen Wert festgehalten wurden. Die auf diese Weise bestimmten H-Parameter sind wiederum der in Kap.II reproduzierten BLOCK DATA Unterroutine zu entnehmen, wobei die Slaterexponenten für die HX-Wechselwirkung in dem Vektor SLEXPHX und die zugehörigen β^{o}-Parameter in dem Vektor BETA0HX gespeichert sind.

V. Resultate der Parametrisierung bei zweiatomigen Molekülen und Anwendung auf Kohlenwasserstoffe

Die mit DIATCI durch iterative Kalkulationen an den Grundzuständen der homonuklearen zweiatomigen Moleküle und der binären Hydride berechneten spektroskopischen Konstanten sowie die mit SNOSCI am berechneten Gleichgewichtsabstand kalkulierten Dipolmomente sind mit den entsprechenden experimentellen Vergleichsdaten in Tab.6 zusammengefaßt. Tab.7 enthält die Resultate nichtiterativer DIATCI-Kalkulationen, die mit den zuvor erhaltenen Parametern an den wichtigsten angeregten Zuständen von B_2 , C_2 , N_2 und O_2 durchgeführt wurden. In den Abb.14-32 sind die bei allen diesen Kalkulationen vom Programm DIATCI erzeugten graphischen Darstellungen der Potentialkurven reproduziert.

Die aus den iterativen Kalkulationen mit DIATCI hervorgegangenen Parameter wurden in die BLOCK DATA Unterroutine des Programms SNOSCI eingebaut (Kap.II/Tab.3). Dann wurden mit diesem Programm für alle homonuklearen zweiatomigen Moleküle und binären Hydride CVSCI-Kalkulationen am berechneten Gleichgewichtsabstand durchgeführt. Bei Systemen mit geschlossenen Elektronenschalen führt SNOSCI, wie in Kap.III ausgeführt wurde, zunächst eine Hartree-Fock Kalkulation durch. Die so erhaltenen Hartree-Fock Bindungsenergien und Orbitalenergien finden sich zusammen mit entsprechenden Referenzdaten in Tab.8 und Tab.9. In Tab.8 sind ferner die am berechneten Gleichgewichtsabstand erhaltenen CVSCI-Bindungsenergien sowie die Korrelationsenergien angegeben. Letztere sind nicht die Differenzen der hier angegebenen Bindungsenergien, sondern der Hartree-Fock bzw. der CVSCI Gesamtenergien.

Tab.6 *Experimentelle (erste Zeile) und berechnete (zweite Zeile) spektroskopische Konstanten sowie Dipolmomente für die Grundzustände der homonuklearen zweiatomigen Moleküle und der binären Hydride.*

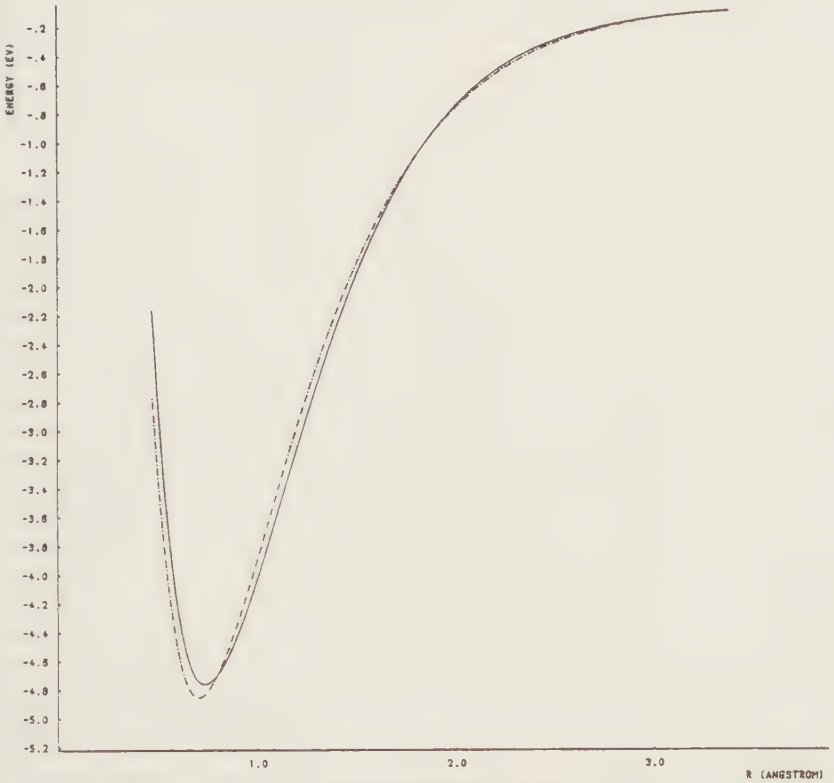
	D_e (eV)	R_e (Å)	k (mdyn/Å)	ω_e (cm^{-1})	$\omega_e x_e$ (cm^{-1})	B_e (cm^{-1})	α_e (cm^{-1})	μ (D)
H_2	4.749	0.741	5.751	4401.213	121.336	60.853	3.062	-
	4.839	0.708	6.714	4755.352	168.379	66.650	3.482	
Li_2	1.068	2.673	0.255	351.430	2.610	0.673	0.007	-
	1.053	2.737	0.218	324.644	1.818	0.642	0.003	
Be_2	0.099	2.489	0.136	226.632	26.800	0.604	0.053	-
	0.107	2.497	0.177	258.410	15.701	0.600	0.032	
B_2	3.085	1.590	3.583	1051.300	9.350	1.212	0.014	-
	3.110	1.627	3.694	1067.174	9.322	1.157	0.010	
C_2	6.325	1.243	12.161	1854.710	13.340	1.820	0.018	-
	6.123	1.223	8.678	1566.763	10.276	1.880	0.034	
N_2	9.905	1.098	22.948	2358.570	14.324	1.998	0.017	-
	10.110	1.179	21.656	2291.200	10.137	1.732	0.009	
O_2	5.213	1.208	11.766	1580.193	11.981	1.446	0.016	-
	5.662	1.307	16.557	1874.481	12.927	1.235	0.008	
F_2	1.659	1.412	4.703	916.640	11.236	0.890	0.014	-
	1.706	1.451	6.495	1074.299	14.877	0.843	0.012	
LiH	2.515	1.596	1.026	1405.650	23.200	7.513	0.213	-5.882
	2.498	1.751	0.884	1304.552	13.288	6.242	0.037	-6.265
BeH	2.161	1.343	2.268	2060.780	36.310	10.316	0.303	0.590
	2.182	1.383	2.443	2138.857	46.165	9.729	0.168	0.514
BH	3.565	1.232	3.048	2366.900	49.395	12.021	0.412	1.270[a]
	3.527	1.290	2.787	2263.393	36.964	10.980	0.270	2.621
CH	3.641	1.120	4.476	2858.500	63.020	14.457	0.534	1.460[a]
	3.657	1.120	4.802	2960.740	72.037	14.443	0.461	2.366
NH	3.602	1.036	5.968	3282.270	78.350	16.699	0.649	1.310[a]
	3.599	1.064	6.454	3413.279	87.849	15.838	0.549	2.265
OH	4.622	0.970	7.804	3737.761	84.881	18.911	0.724	1.720[a]
	4.636	1.045	8.115	3811.361	75.598	16.295	0.468	2.303
FH	6.124	0.917	9.657	4138.320	89.880	20.956	0.798	1.830[a]
	6.227	1.024	10.177	4248.253	71.596	16.806	0.419	2.753

[a] Diese experimentellen Dipolmomente wurden Ref. <34> entnommen

Tab.7 Experimentelle (erste Zeile) und berechnete (zweite Zeile) spektroskopische Konstanten für die wichtigsten angeregten Zustände von B_2, C_2, N_2 und O_2.

	Zustand	D_e (eV)	R_e (Å)	k (mdyn/Å)	ω_e (cm^{-1})	$\omega_e x_e$ (cm^{-1})	B_e (cm^{-1})	α_e (cm^{-1})	T_e (cm^{-1})
B_2	$^3\Sigma_u^-$	2.865	1.625	2.849	937.400	2.600	1.160	0.011	30 573
		5.184	1.611	4.032	1115.010	4.562	1.179	0.009	12 197
	$^3\Sigma_g^-$	3.085	1.590	3.583	1051.300	9.350	1.212	0.014	-
		3.110	1.627	3.694	1067.175	9.322	1.157	0.010	-
C_2	$^3\Pi_g$	3.842	1.266	11.305	1788.220	16.440	1.753	0.016	20 023
		4.316	1.327	8.739	1572.280	13.754	1.596	0.017	14 982
	$^1\Pi_u$	5.284	1.318	9.145	1608.350	12.078	1.616	0.017	8 391
		5.222	1.311	10.135	1693.205	12.333	1.636	0.013	7 690
	$^3\Sigma_g^-$	5.527	1.369	7.644	1470.450	11.190	1.499	0.016	6 435
		5.621	1.379	9.513	1640.407	9.002	1.478	0.008	4 485
	$^3\Pi_u$	6.236	1.312	9.524	1641.350	11.670	1.632	0.017	716
		6.089	1.310	10.827	1750.076	10.039	1.636	0.010	839
	$^1\Sigma_g^+$	6.325	1.243	12.161	1854.710	13.340	1.820	0.018	-
		6.123	1.222	8.679	1566.888	10.283	1.880	0.034	-
N_2	$^1\Delta_u$	5.733	1.269	10.014	1559.260	11.630	1.498	0.017	72 097
		8.821	1.270	17.766	2075.221	8.502	1.494	0.005	50 030
	$^1\Pi_g$	6.082	1.220	11.841	1694.210	13.949	1.617	0.018	69 283
		9.431	1.216	18.310	2106.763	8.509	1.628	0.008	45 024
	$^1\Sigma_u^-$	6.222	1.275	9.662	1530.250	12.075	1.480	0.017	68 152
		9.390	1.267	17.034	2032.055	8.293	1.500	0.007	45 144
	$^1\Sigma_u^-$	5.264	1.278	9.491	1516.880	12.181	1.473	0.017	66 272
		8.413	1.268	17.266	2045.822	9.777	1.497	0.007	41 167
	$^3\Pi_g$	4.897	1.213	12.395	1733.390	14.122	1.638	0.018	59 619
		7.799	1.213	18.708	2129.538	12.117	1.637	0.010	38 635
	$^3\Sigma_u^+$	3.681	1.287	8.801	1460.640	13.872	1.455	0.018	50 204
		7.076	1.279	16.293	1987.361	12.121	1.471	0.009	24 711
	$^1\Sigma_g^+$	9.905	1.098	22.948	2358.570	14.324	1.998	0.017	-
		10.111	1.179	21.657	2291.232	10.137	1.732	0.009	-
O_2	$^1\Sigma_g^+$	3.577	1.227	9.673	1432.770	14.000	1.400	0.018	13 195
		4.959	1.328	13.854	1714.707	13.026	1.194	0.010	5 628
	$^1\Delta_g$	4.232	1.216	10.370	1483.500	12.900	1.426	0.017	7 918
		5.183	1.321	14.518	1755.318	12.990	1.209	0.009	3 787
	$^3\Sigma_g^-$	5.213	1.280	11.766	1580.193	11.981	1.446	0.016	-
		5.661	1.307	16.555	1874.379	12.928	1.235	0.008	-

COMPUTED AND EXPERIMENTAL POTENTIALS FOR H2 MOLECULE



—— HULBURT-HIRSCHFELDER EXPERIMENTAL
---- COMPUTED (AFTER OPTIMIZATION)

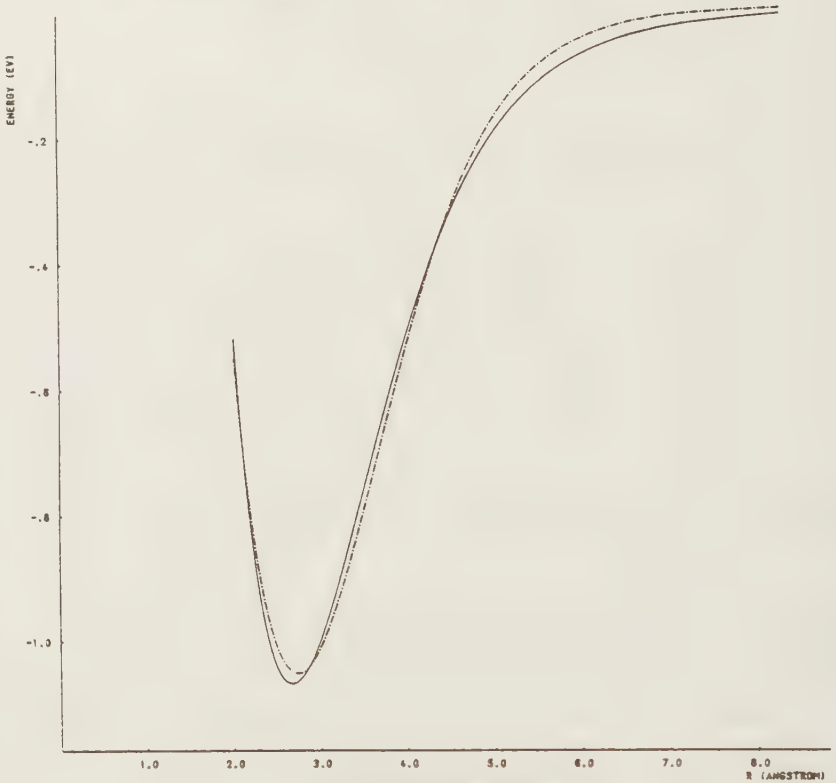
H-PARAMETERS AFTER OPTIMIZATION: ** = HAS BEEN VARIED

SLATEREXPONENT(S)	= .70097	**
SLATEREXPONENT(P)	= .70097	
BETAO-PARAMETER(S)	= .18385	**
BETAO-PARAMETER(P)	= .18385	
ALPHA	= .10000	
SLEXPR	= 1.30000	

STATE		SPECTROSCOPIC CONSTANTS						
		DE(EV)	RE(A)	K(MDYN/A)	OMEGA(1/CM)	XOM(1/CM)	BE(1/CM)	ALPHA(1/CM)
3SINGLET SIGMA(G+)	EXPERIMENTAL	4.749	.741	5.751	4401.213	121.336	60.853	3.062
	COMPUTED	4.839	.708	6.714	4755.352	168.379	68.650	3.482

Abb. 14

COMPUTED AND EXPERIMENTAL POTENTIALS FOR LI2 MOLECULE



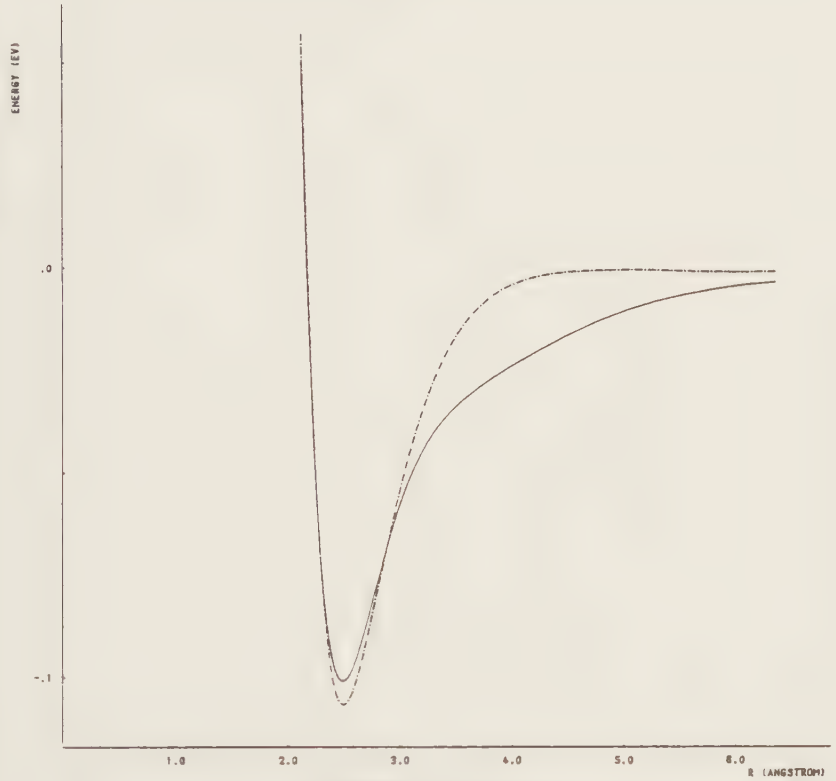
LI-PARAMETERS AFTER OPTIMIZATION: ** = HAS BEEN VARIED

SLATEREXPONENT(S)	= .56819	**
SLATEREXPONENT(P)	= .56819	
BETA0-PARAMETER(S)	= .12479	**
BETA0-PARAMETER(P)	= .12479	
ALPHA	= .10000	
SLEXPR	= .55000	

STATE		SPECTROSCOPIC CONSTANTS						
		DE(EV)	RE(A)	K(MDYN/A)	OMEGA(1/CM)	XOM(1/CM)	BE(1/CM)	ALPHA(1/CM)
SINGLET SIGMA(G+)	EXPERIMENTAL	1.068	2.673	.255	351.430	2.610	.673	.007
	COMPUTED	1.053	2.737	.218	324.644	1.818	.642	.003

Abb. 15

COMPUTED POTENTIALS FOR BE2 MOLECULE



—— REFERENCE POTENTIAL
–·– COMPUTED (AFTER OPTIMIZATION)

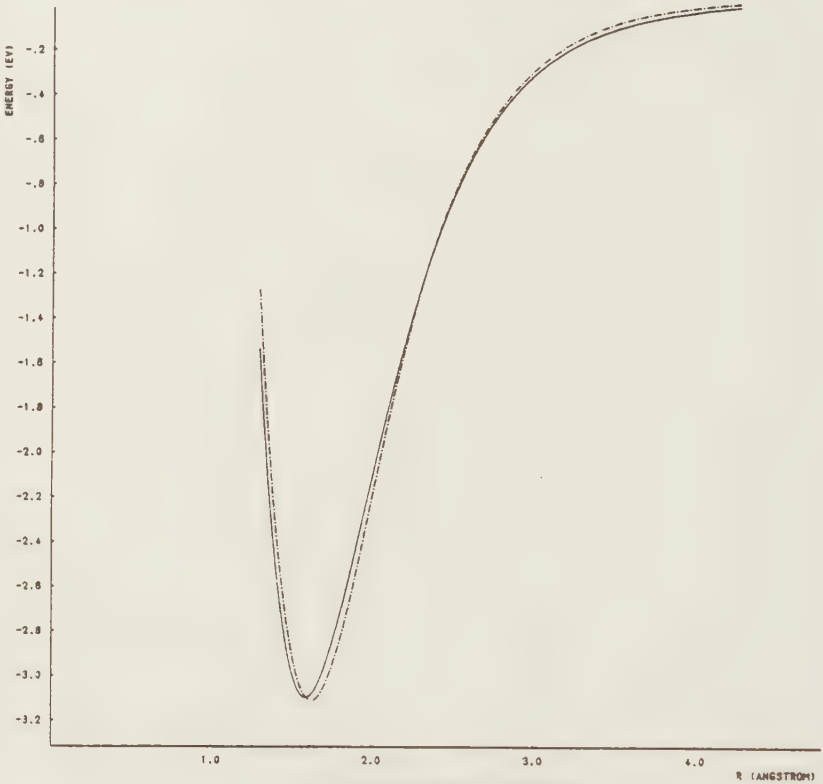
BE-PARAMETERS AFTER OPTIMIZATION: ** = HAS BEEN VARIED

SLATEREXPONENT(S)	= 1.01741	**
SLATEREXPONENT(P)	= 1.01741	
BETAO-PARAMETER(S)	= .10416	**
BETAO-PARAMETER(P)	= .10416	
ALPHA	= .10000	
SLEXPR	= .90000	

STATE		SPECTROSCOPIC CONSTANTS						
		DE(EV)	RE(A)	K(MDYN/A)	OMEGA(1/CM)	XOM(1/CM)	BE(1/CM)	ALPHA(1/CM)
SINGLET SIGMA(G+)	EXPERIMENTAL	.099	2.489	.136	226.632	26.800	.604	.053
	COMPUTED	.107	2.497	.177	258.410	15.701	.600	.032

Abb. 16

COMPUTED AND EXPERIMENTAL POTENTIALS FOR B2 MOLECULE



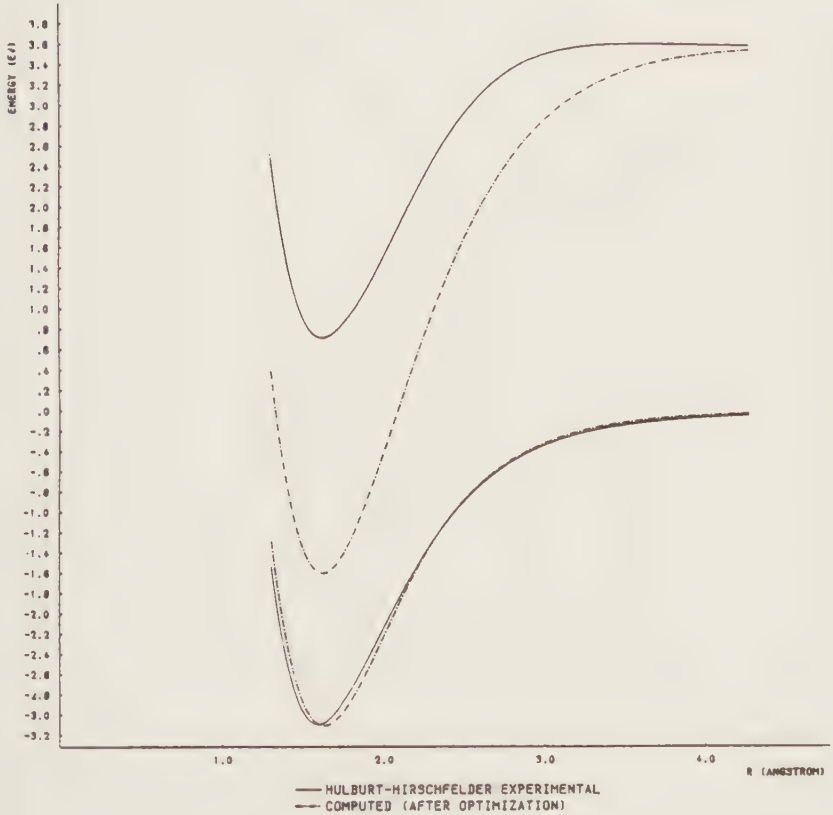
B-PARAMETERS AFTER OPTIMIZATION: ** = HAS BEEN VARIED

SLATEREXPONENT(S)	=	.89291	**
SLATEREXPONENT(P)	=	1.25008	
BETA0-PARAMETER(S)	=	.10462	**
BETA0-PARAMETER(P)	=	.09415	
ALPHA	=	.10000	
SLEXPR	=	1.40000	

STATE		SPECTROSCOPIC CONSTANTS						
		DE(EV)	RE(A)	K(MDYN/A)	OMEGA(1/CM)	XOM(1/CM)	BE(1/CM)	ALPHA(1/CM)
TRIPLET SIGMA(G-)	EXPERIMENTAL	3.085	1.590	3.583	1051.300	9.350	1.212	.014
	COMPUTED	3.110	1.627	3.894	1067.174	9.322	1.157	.010

Abb. 17

COMPUTED AND EXPERIMENTAL POTENTIALS FOR B2 MOLECULE



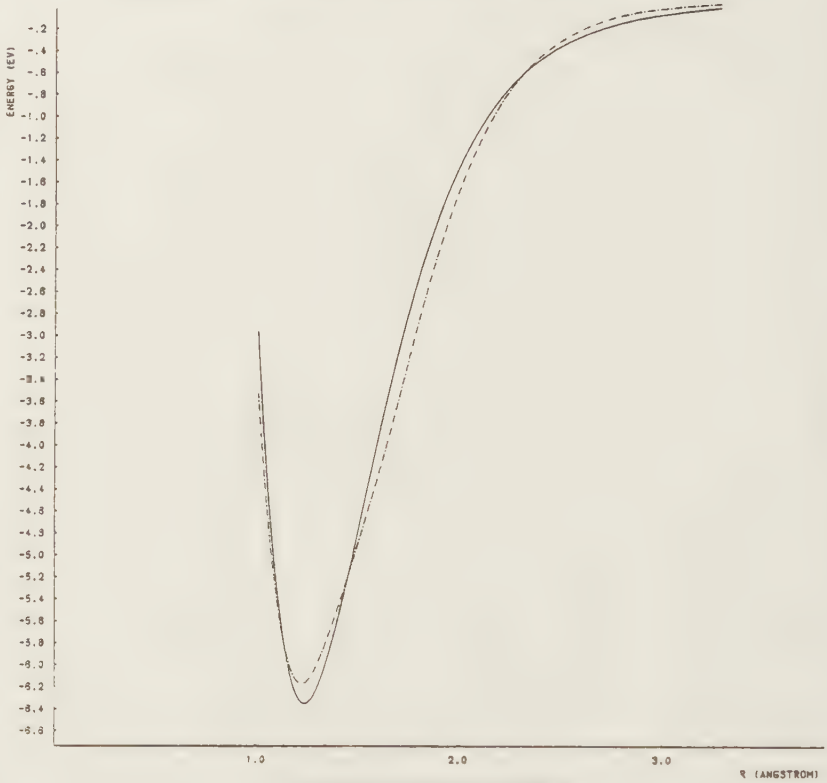
FIXED PARAMETERS FOR B-ATOM

SLATEREXPONENT(S)	=	.89291
SLATEREXPONENT(P)	=	1.25008
BETAO-PARAMETER(S)	=	.10462
BETAO-PARAMETER(P)	=	.09415
ALPHA	=	.10000
SLEXPR	=	1.40000

STATE		SPECTROSCOPIC CONSTANTS						
		DE(EV)	RE(A)	K(MDYN/A)	OMEGA(1/CM)	XOM(1/CM)	BE(1/CM)	ALPHA(1/CM)
TRIPLET SIGMA(U-)	EXPERIMENTAL	2.865	1.625	2.849	937.400	2.600	1.180	.011
	COMPUTED	5.184	1.611	4.032	1115.010	4.562	1.179	.009
TRIPLET SIGMA(G-)	EXPERIMENTAL	3.085	1.590	3.583	1051.300	9.350	1.212	.014
	COMPUTED	3.110	1.627	3.694	1067.175	9.322	1.157	.010

Abb. 18

COMPUTED AND EXPERIMENTAL POTENTIALS FOR C2 MOLECULE



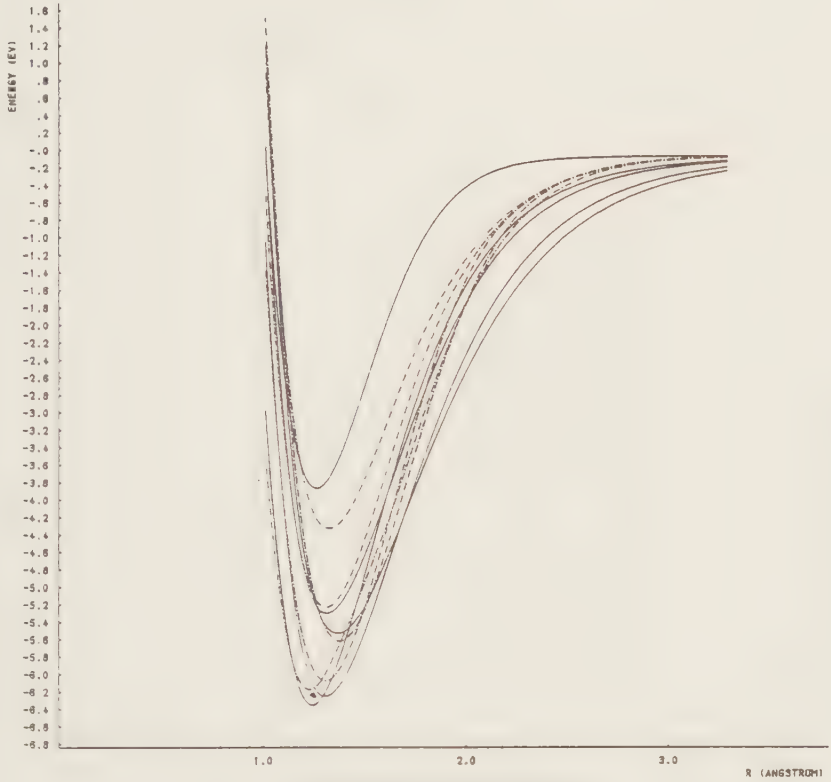
C-PARAMETERS AFTER OPTIMIZATION: ** = HAS BEEN VARIED

SLATEREXPONENT(S)	= 1.16366	**
SLATEREXPONENT(P)	= 1.82913	
BETA0-PARAMETER(S)	= .08705	**
BETA0-PARAMETER(P)	= .07835	
ALPHA	= .10000	
SLEXPR	= 1.75000	

STATE		SPECTROSCOPIC CONSTANTS						
		DE(EV)	RE(A)	K(MDYN/A)	OMEGA(1/CM)	XOM(1/CM)	BE(1/CM)	ALPHA(1/CM)
SINGLET SIGMA(G+)	EXPERIMENTAL	6.325	1.243	12.181	1854.710	13.340	1.820	.018
	COMPUTED	6.123	1.223	8.678	1566.763	10.276	1.880	.034

Abb. 19

COMPUTED AND EXPERIMENTAL POTENTIALS FOR C2 MOLECULE



—— HULBURT-HIRSCHFELDER EXPERIMENTAL
-·-·- COMPUTED (AFTER OPTIMIZATION)

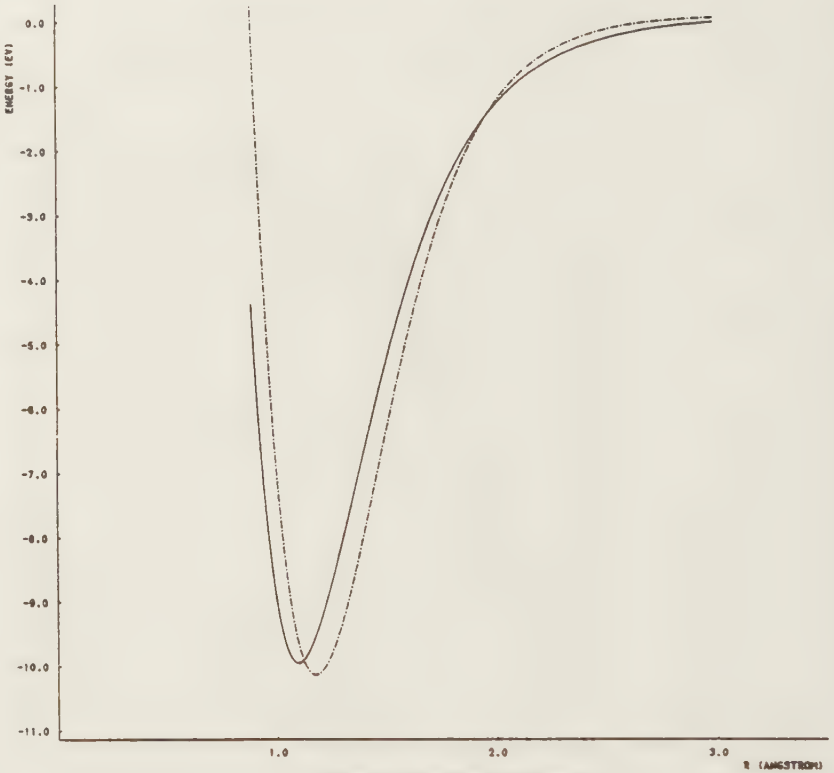
FIXED PARAMETERS FOR C-ATOM

SLATEREXPONENT(S)	=	1.16366
SLATEREXPONENT(P)	=	1.62913
BETA0-PARAMETER(S)	=	.08705
BETA0-PARAMETER(P)	=	.07835
ALPHA	=	.10000
SLEXPR	=	1.75000

STATE		SPECTROSCOPIC CONSTANTS						
		DE(EV)	RE(A)	K(MDYN/A)	OMEGA(1/CM)	XOM(1/CM)	BE(1/CM)	ALPHA(1/CM)
TRIPLET PI(G)	EXPERIMENTAL	3.842	1.266	11.305	1788.220	16.440	1.753	.016
	COMPUTED	4.316	1.327	8.739	1572.280	13.754	1.596	.017
SINGLET PI(U)	EXPERIMENTAL	5.284	1.318	9.145	1608.350	12.078	1.616	.017
	COMPUTED	5.222	1.311	10.135	1693.205	12.333	1.636	.013
TRIPLET SIGMA(G-)	EXPERIMENTAL	5.527	1.369	7.644	1470.450	11.190	1.499	.016
	COMPUTED	5.821	1.379	9.513	1640.407	9.002	1.478	.008
TRIPLET PI(U)	EXPERIMENTAL	6.236	1.312	9.524	1841.350	11.670	1.632	.017
	COMPUTED	6.089	1.310	10.827	1750.076	10.039	1.636	.010
SINGLET SIGMA(G+)	EXPERIMENTAL	6.325	1.243	12.181	1854.710	13.340	1.820	.018
	COMPUTED	6.123	1.222	8.679	1586.888	10.283	1.880	.034

Abb. 20

COMPUTED AND EXPERIMENTAL POTENTIALS FOR N2 MOLECULE



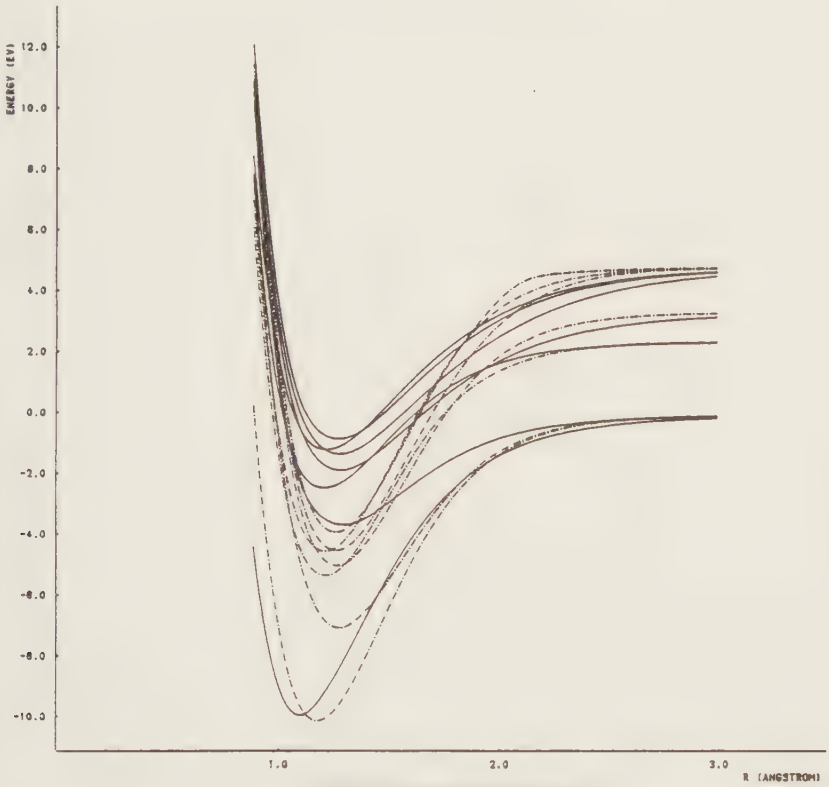
N-PARAMETERS AFTER OPTIMIZATION: ** = HAS BEEN VARIED

SLATEREXPONENT(S)	= 1.30693	**
SLATEREXPONENT(P)	= 1.82971	
BETAO-PARAMETER(S)	= .08475	**
BETAO-PARAMETER(P)	= .07628	
ALPHA	= .10000	
SLEXPR	= 1.90000	

STATE		SPECTROSCOPIC CONSTANTS						
		DE(EV)	RE(A)	K(MDYN/A)	OMEGA(1/CM)	XOM(1/CM)	BE(1/CM)	ALPHA(1/CM)
SINGLET SIGMA(G+)	EXPERIMENTAL	9.905	1.098	22.948	2358.570	14.324	1.998	.017
	COMPUTED	10.110	1.178	21.856	2291.200	10.137	1.732	.009

Abb. 21

COMPUTED AND EXPERIMENTAL POTENTIALS FOR N2 MOLECULE



—— HULBURT-HIRSCHFELDER EXPERIMENTAL
—·— COMPUTED (AFTER OPTIMIZATION)

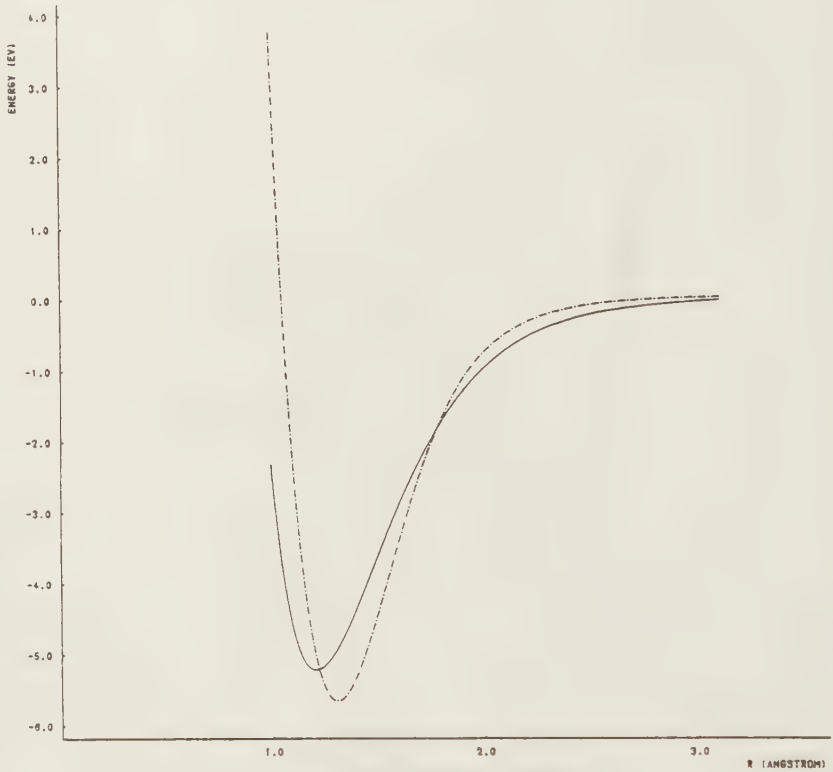
FIXED PARAMETERS FOR N-ATOM

SLATEREXPONENT(S)	=	1.30693
SLATEREXPONENT(P)	=	1.82971
BETAO-PARAMETER(S)	=	.08475
BETAO-PARAMETER(P)	=	.07628
ALPHA	=	.10000
SLEXPR	=	1.90000

STATE		SPECTROSCOPIC CONSTANTS						
		DE(EV)	RE(A)	K(MDYN/A)	OMEGA(1/CM)	XOM(1/CM)	BE(1/CM)	ALPHA(1/CM)
SINGLET DELTA (U)	EXPERIMENTAL	5.733	1.269	10.014	1559.260	11.830	1.498	.017
	COMPUTED	8.821	1.270	17.766	2075.221	8.502	1.494	.005
SINGLET PI (G)	EXPERIMENTAL	6.082	1.220	11.841	1694.210	13.949	1.617	.018
	COMPUTED	9.431	1.216	18.310	2108.763	8.509	1.628	.008
SINGLET SIGMA (U-)	EXPERIMENTAL	6.222	1.275	9.662	1530.250	12.075	1.480	.017
	COMPUTED	9.390	1.267	17.034	2032.055	8.293	1.500	.007
TRIPLET SIGMA (U-)	EXPERIMENTAL	5.264	1.278	9.491	1516.880	12.181	1.473	.017
	COMPUTED	8.413	1.268	17.268	2045.822	9.777	1.497	.007
TRIPLET PI (G)	EXPERIMENTAL	4.897	1.213	12.395	1733.390	14.122	1.638	.018
	COMPUTED	7.798	1.213	18.708	2129.538	12.117	1.637	.010
TRIPLET SIGMA (U+)	EXPERIMENTAL	3.681	1.287	8.801	1460.840	13.872	1.455	.018
	COMPUTED	7.076	1.279	16.293	1987.361	12.121	1.471	.009
SINGLET SIGMA(G+)	EXPERIMENTAL	9.905	1.098	22.948	2358.570	14.324	1.998	.017
	COMPUTED	10.111	1.179	21.857	2291.232	10.137	1.732	.009

Abb. 22

COMPUTED AND EXPERIMENTAL POTENTIALS FOR O2 MOLECULE



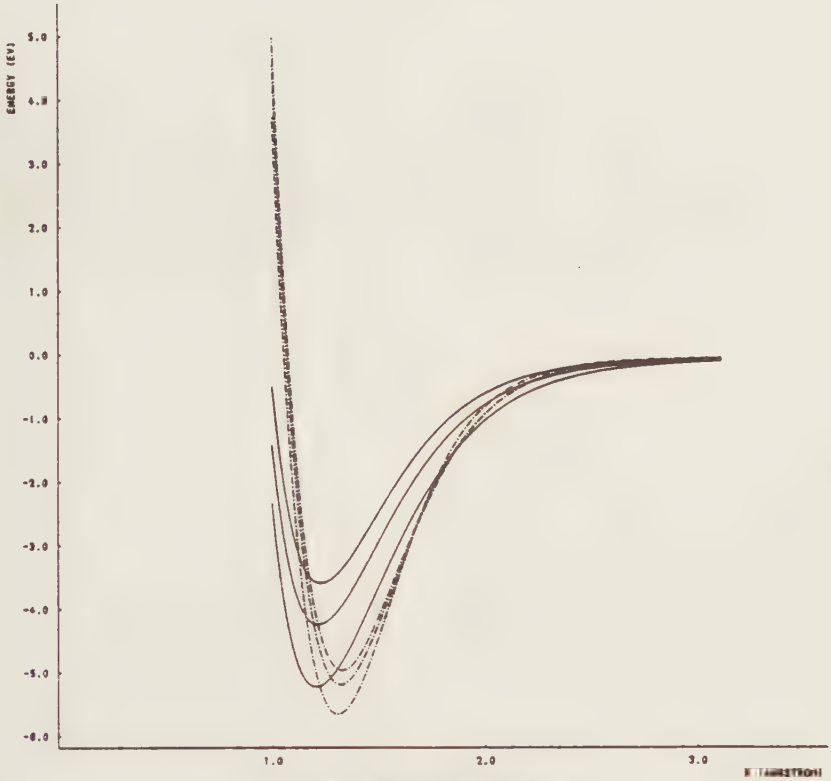
O-PARAMETERS AFTER OPTIMIZATION; ** = HAS BEEN VARIED

SLATEREXPONENT(S)	= 1.36784	**
SLATEREXPONENT(P)	= 1.91497	
BETAO-PARAMETER(S)	= .08771	**
BETAO-PARAMETER(P)	= .06094	
ALPHA	= .10000	
SLEXPR	= 2.05000	

STATE		SPECTROSCOPIC CONSTANTS						
		DE(EV)	RE(A)	K(MDYN/A)	OMEGA(1/CM)	XOM(1/CM)	BE(1/CM)	ALPHA(1/CM)
TRIPLET SIGMA(G-)	EXPERIMENTAL	5.213	1.208	11.766	1580.193	11.981	1.446	.016
	COMPUTED	5.662	1.307	16.557	1874.481	12.927	1.235	.008

Abb. 23

COMPUTED AND EXPERIMENTAL POTENTIALS FOR O2 MOLECULE



—— HULBURT-HIRSCHFELDER EXPERIMENTAL
—— COMPUTED (AFTER OPTIMIZATION)

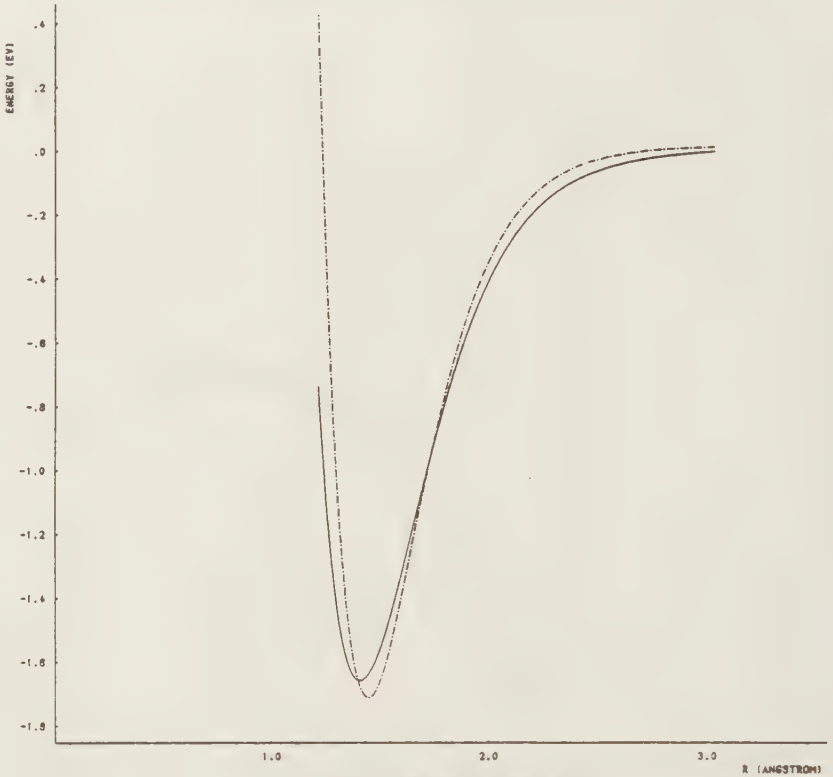
FIXED PARAMETERS FOR O-ATOM

SLATEREXPONENT(S)	=	1.36784
SLATEREXPONENT(P)	=	1.91497
BETAO-PARAMETER(S)	=	.06771
BETAO-PARAMETER(P)	=	.06094
ALPHA	=	.10000
SLEXPR	=	2.05000

STATE		SPECTROSCOPIC CONSTANTS						
		DE(EV)	RE(A)	K(MDYN/A)	OMEGA(1/CM)	XOM(1/CM)	BE(1/CM)	ALPHA(1/CM)
SINGLET SIGMA(G+)	EXPERIMENTAL	3.577	1.227	9.873	1432.770	14.000	1.400	.018
	COMPUT-D	4.959	1.328	13.854	1714.707	13.026	1.194	.010
SINGLET DELTA(G)	EXPERIMENTAL	4.232	1.216	10.370	1483.500	12.900	1.426	.017
	COMPUTED	5.183	1.321	14.518	1755.318	12.990	1.209	.009
TRIPLET SIGMA(G-)	EXPERIMENTAL	5.213	1.208	11.766	1580.193	11.981	1.446	.018
	COMPUTED	5.881	1.307	16.555	1874.379	12.928	1.235	.008

Abb.24

'COMPUTED AND EXPERIMENTAL POTENTIALS FOR F2 MOLECULE



—— HULBURT-HIRSCHFELDER EXPERIMENTAL
-·- COMPUTED (AFTER OPTIMIZATION)

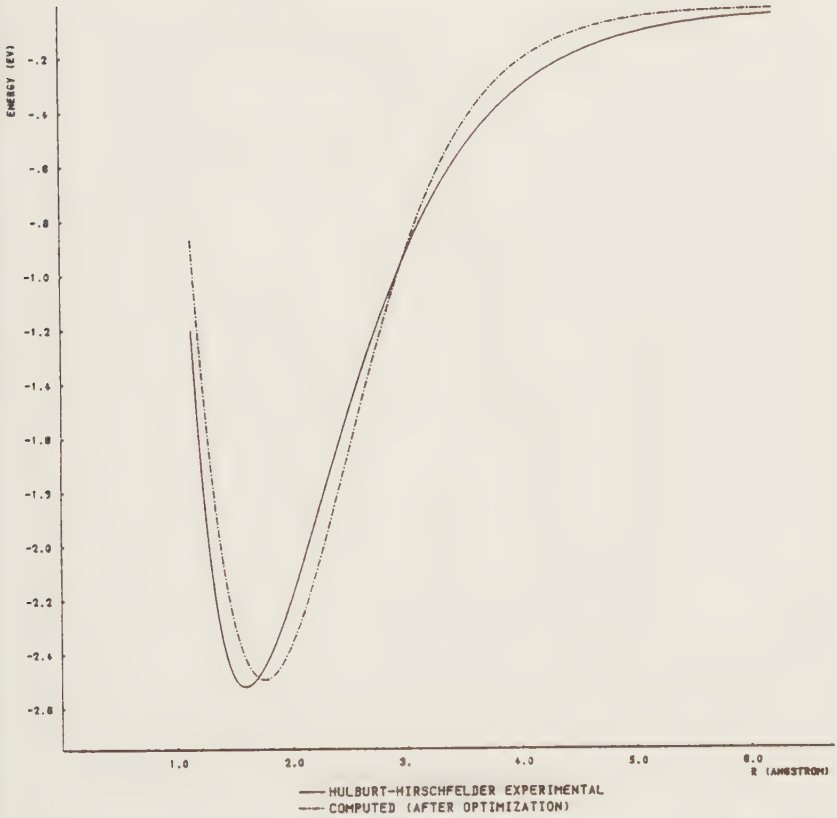
F-PARAMETERS AFTER OPTIMIZATION; ** = HAS BEEN VARIED

SLATEREXPONENT(S)	= 1.52418	**
SLATEREXPONENT(P)	= 2.13386	
BETAO-PARAMETER(S)	= .04933	**
BETAO-PARAMETER(P)	= .06440	
ALPHA	= .10000	
SLEXPR	= 2.20000	

STATE		SPECTROSCOPIC CONSTANTS						
		DE(EV)	RE(A)	K(MDYN/A)	OMEGA(1/CM)	XOM(1/CM)	BE(1/CM)	ALPHA(1/CM)
SINGLET SIGMA(G+)	EXPERIMENTAL	1.659	1.412	4.703	918.840	11.236	.890	.014
	COMPUTED	1.706	1.451	6.459	1074.299	14.877	.843	.012

Abb. 25

COMPUTED AND EXPERIMENTAL POTENTIALS FOR LIH MOLECULE



H-PARAMETERS AFTER OPTIMIZATION, ** = HAS BEEN VARIED

SLATEREXPONENT(S)	=	.92080	**
SLATEREXPONENT(P)	=	.92080	
BETAO-PARAMETER(S)	=	.41801	**
BETAO-PARAMETER(P)	=	.41801	
ALPHA	=	.10000	
SLEXPR	=	1.30000	

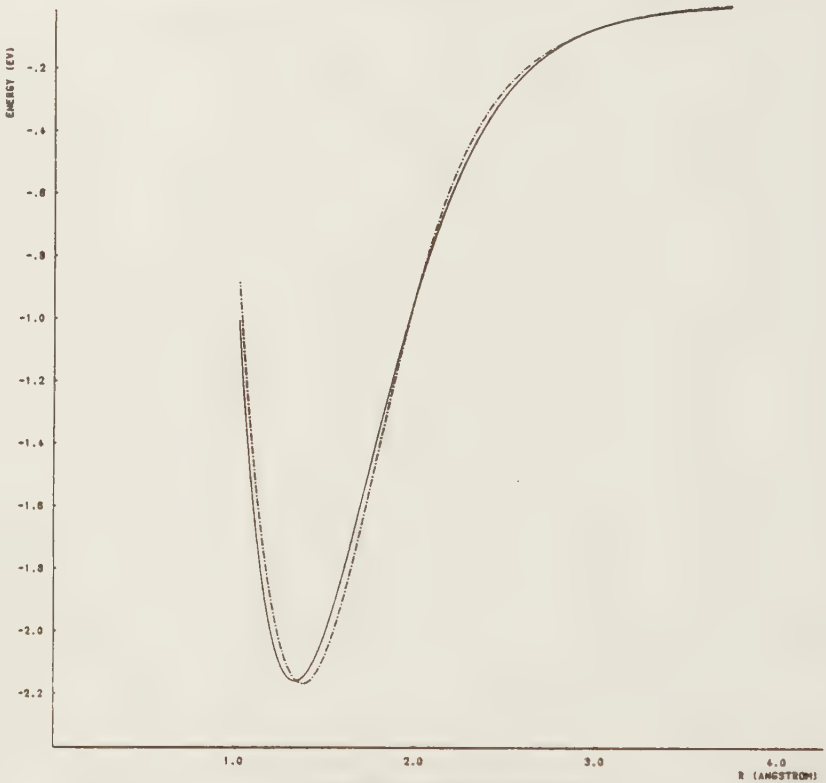
FIXED PARAMETERS FOR LI-ATOM

SLATEREXPONENT(S)	=	.56819
SLATEREXPONENT(P)	=	.56819
BETAO-PARAMETER(S)	=	.12479
BETAO-PARAMETER(P)	=	.12479
SLEXPR	=	.55000

STATE		SPECTROSCOPIC CONSTANTS						
		DE(EV)	RE(A)	K(MDYN/A)	OMEGA(1/CM)	XOM(1/CM)	BE(1/CM)	ALPHA(1/CM)
SINGLET SIGMA(G+)	EXPERIMENTAL	2.515	1.596	1.026	1405.850	23.200	7.513	.213
	COMPUTED	2.498	1.751	.894	1304.552	13.288	8.242	.037

Abb. 26

COMPUTED AND EXPERIMENTAL POTENTIALS FOR BEH MOLECULE



H-PARAMETERS AFTER OPTIMIZATION: ** = HAS BEEN VARIED

SLATEREXPONENT(S)	=	.80963	**
SLATEREXPONENT(P)	=	.80963	
BETAO-PARAMETER(S)	=	.23785	**
BETAO-PARAMETER(P)	=	.23785	
ALPHA	=	.10000	
SLEXPR	=	1.30000	

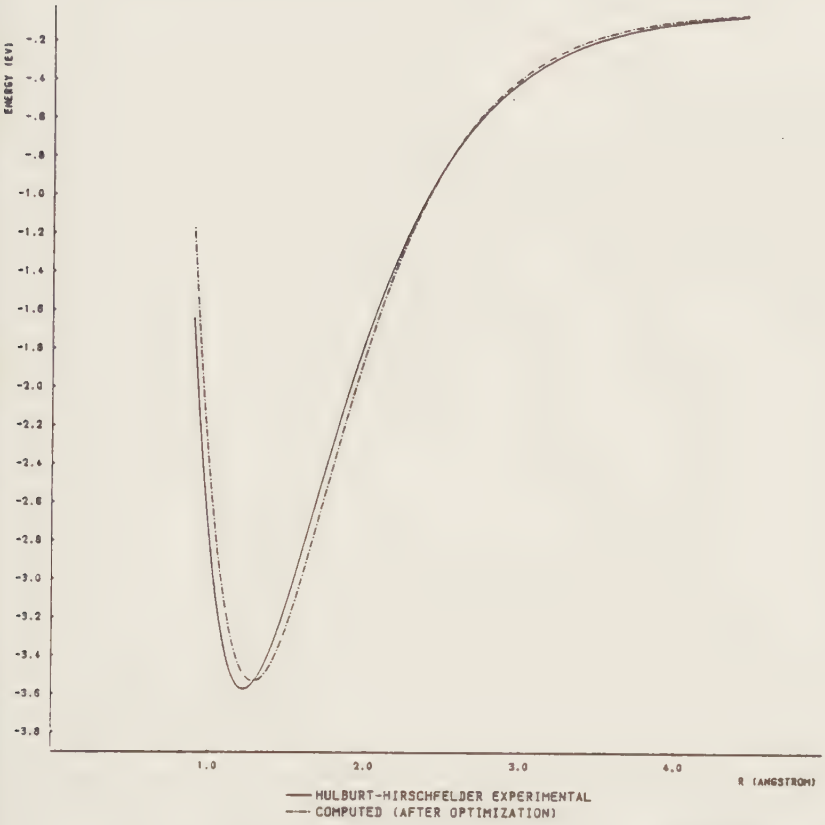
FIXED PARAMETERS FOR BE-ATOM

SLATEREXPONENT(S)	=	1.01741
SLATEREXPONENT(P)	=	1.01741
BETAO-PARAMETER(S)	=	.10416
BETAO-PARAMETER(P)	=	.10416
SLEXPR	=	.90000

STATE		SPECTROSCOPIC CONSTANTS						
		DE(EV)	RE(A)	K(MDYN/A)	OMEGA(1/CM)	XOM(1/CM)	BE(1/CM)	ALPHA(1/CM)
DOUBLET SIGMA(+)	EXPERIMENTAL	2.161	1.343	2.288	2060.780	36.310	10.316	.303
	COMPUTED	2.182	1.383	2.443	2138.857	46.165	9.729	.168

Abb. 27

COMPUTED AND EXPERIMENTAL POTENTIALS FOR BH MOLECULE



H-PARAMETERS AFTER OPTIMIZATION: ** = HAS BEEN VARIED

SLATEREXPONENT(S)	=	.50873	**
SLATEREXPONENT(P)	=	.50873	
BETAO-PARAMETER(S)	=	.19721	**
BETAO-PARAMETER(P)	=	.19721	
ALPHA	=	.10000	
SLEXPR	=	1.30000	

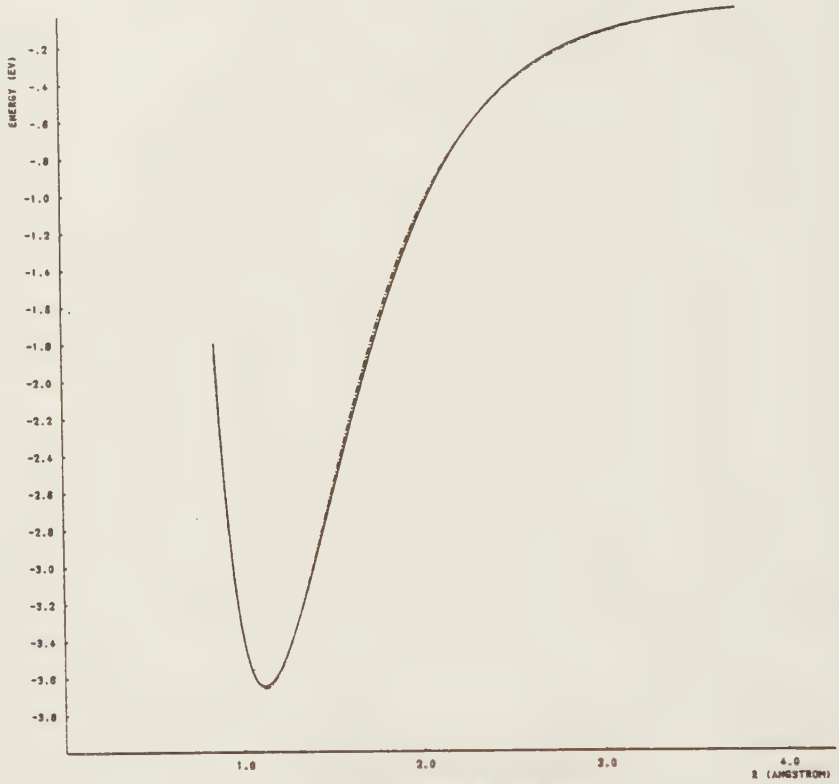
FIXED PARAMETERS FOR B-ATOM

SLATEREXPONENT(S)	=	.89291
SLATEREXPONENT(P)	=	1.25008
BETAO-PARAMETER(S)	=	.10462
BETAO-PARAMETER(P)	=	.09415
SLEXPR	=	1.40000

STATE		SPECTROSCOPIC CONSTANTS						
		DE(EV)	RE(A)	K(MDYN/A)	OMEGA(1/CM)	XOM(1/CM)	BE(1/CM)	ALPHA(1/CM)
SINGLET SIGMA(+)	EXPERIMENTAL	3.565	1.232	3.048	2366.900	49.395	12.021	.412
	COMPUTED	3.527	1.290	2.787	2263.393	38.964	10.980	.270

Abb. 28

COMPUTED AND EXPERIMENTAL POTENTIALS FOR CH MOLECULE



H-PARAMETERS AFTER OPTIMIZATION; ** = HAS BEEN VARIED

SLATEREXPONENT(S)	=	.52802	**
SLATEREXPONENT(P)	=	.52802	
BETAO-PARAMETER(S)	=	.17883	**
BETAO-PARAMETER(P)	=	.17883	
ALPHA	=	.10000	
SLEXPR	=	1.30000	

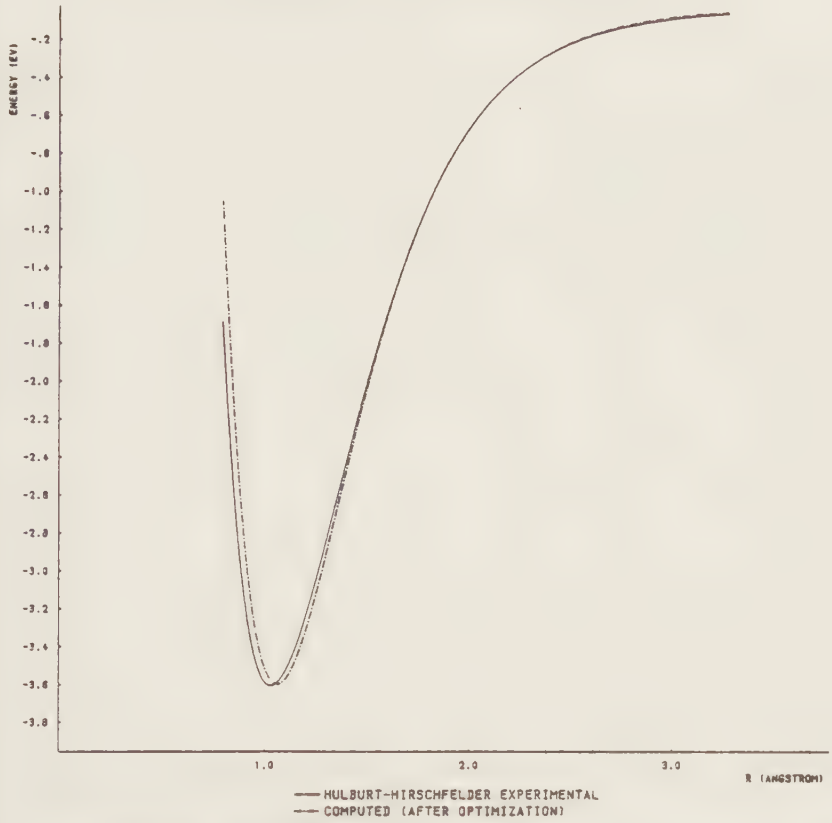
FIXED PARAMETERS FOR C-ATOM

SLATEREXPONENT(S)	=	1.16366
SLATEREXPONENT(P)	=	1.62913
BETAO-PARAMETER(S)	=	.08705
BETAO-PARAMETER(P)	=	.07835
SLEXPR	=	1.75000

STATE		SPECTROSCOPIC CONSTANTS						
		DE(EV)	RE(A)	K(MDYN/A)	OMEGA(1/CM)	XOM(1/CM)	BE(1/CM)	ALPHA(1/CM)
DOUBLET PI	EXPERIMENTAL	3.641	1.120	4.478	2858.500	63.020	14.457	.534
	COMPUTED	3.657	1.120	4.802	2980.740	72.037	14.443	.481

Abb.29

COMPUTED AND EXPERIMENTAL POTENTIALS FOR NH MOLECULE

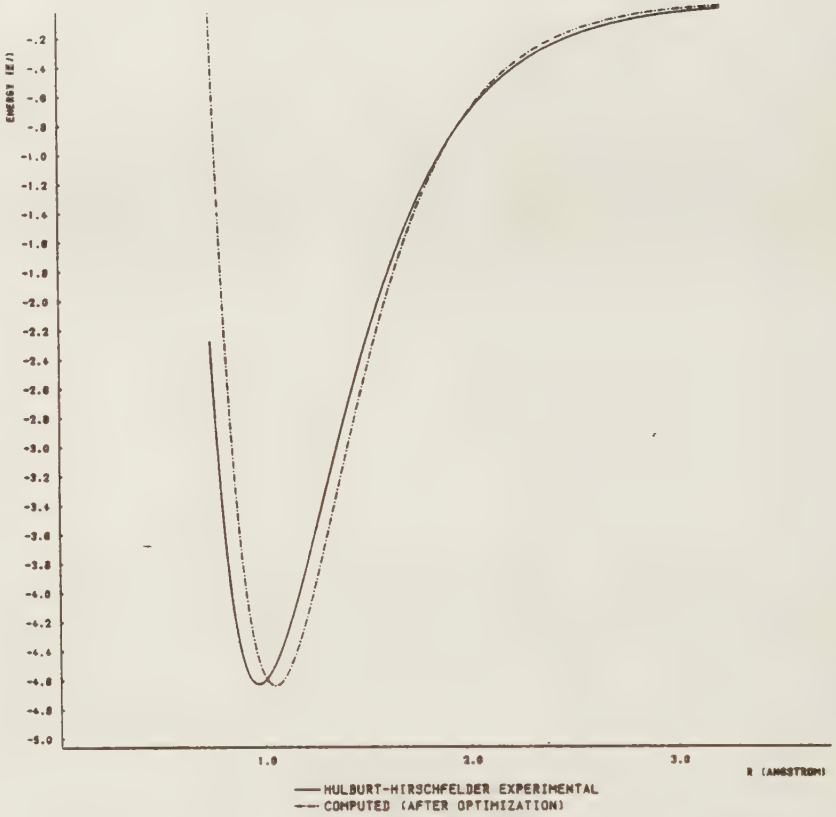


H-PARAMETERS AFTER OPTIMIZATION			** = HAS BEEN VARIED	FIXED PARAMETERS FOR N-ATOM		
SLATEREXPONENT(S)	=	.89780	**	SLATEREXPONENT(S)	=	1.30693
SLATEREXPONENT(P)	=	.89780		SLATEREXPONENT(P)	=	1.82971
BETAO-PARAMETER(S)	=	.12437	**	BETAO-PARAMETER(S)	=	.08475
BETAO-PARAMETER(P)	=	.12437		BETAO-PARAMETER(P)	=	.07628
ALPHA	=	.10000		SLEXPR	=	1.90000
SLEXPR	=	1.30000				

STATE		SPECTROSCOPIC CONSTANTS						
		DE(EV)	RE(A)	K(MDYN/A)	OMEGA(1/CM)	XOM(1/CM)	BE(1/CM)	ALPHA(1/CM)
TRIPLET SIGMA	EXPERIMENTAL	3.602	1.036	5.968	3282.270	78.350	16.699	.649
	COMPUTED	3.599	1.064	6.454	3413.279	87.849	15.838	.549

Abb. 30

COMPUTED AND EXPERIMENTAL POTENTIALS FOR OH MOLECULE



H-PARAMETERS AFTER OPTIMIZATION: ** = HAS BEEN VARIED

SLATEREXPONENT(S)	=	.75495	**
SLATEREXPONENT(P)	=	.75495	
BETAO-PARAMETER(S)	=	.13216	**
BETAO-PARAMETER(P)	=	.13216	
ALPHA	=	.10000	
SLEXPR	=	1.30000	

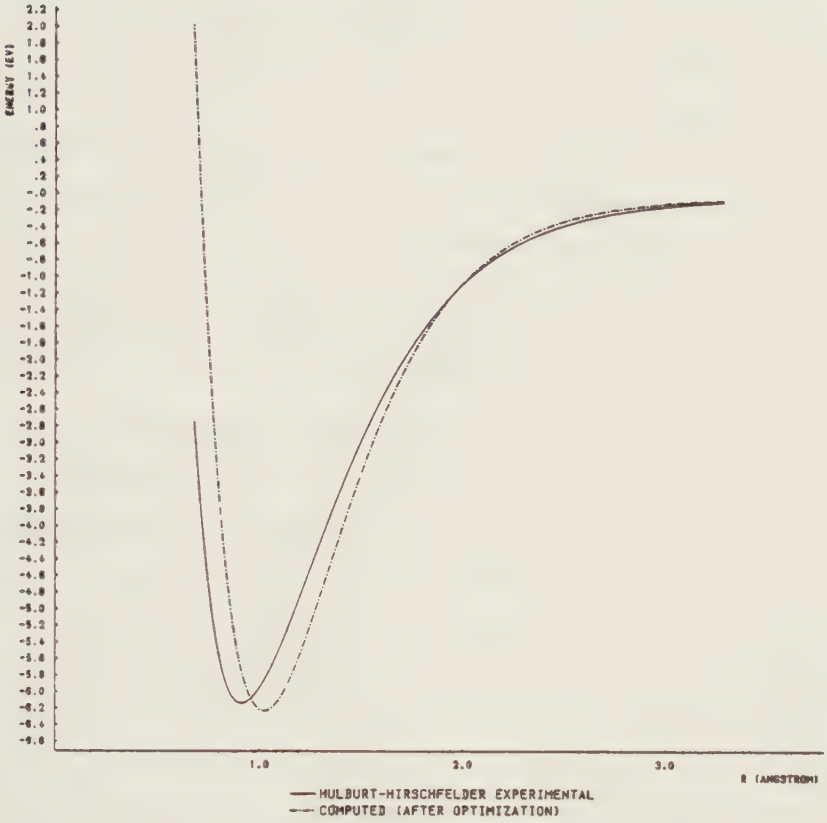
FIXED PARAMETERS FOR O-ATOM

SLATEREXPONENT(S)	=	1.36784
SLATEREXPONENT(P)	=	1.91497
BETAO-PARAMETER(S)	=	.08771
BETAO-PARAMETER(P)	=	.06094
SLEXPR	=	2.05000

STATE		SPECTROSCOPIC CONSTANTS						
		DE(EV)	RE(A)	K(MDYN/A)	OMEGA(1/CM)	XOM(1/CM)	BE(1/CM)	ALPHA(1/CM)
DOUBLET PI	EXPERIMENTAL	4.622	.970	7.804	3737.761	84.881	18.911	.724
	COMPUTED	4.638	1.045	8.115	3811.361	75.598	16.295	.488

Abb. 31

COMPUTED AND EXPERIMENTAL POTENTIALS FOR FH MOLECULE



H-PARAMETERS AFTER OPTIMIZATION: ** = HAS BEEN VARIED

SLATEREXPONENT(S)	=	.69527	**
SLATEREXPONENT(P)	=	.69527	
BETAO-PARAMETER(S)	=	.16107	**
BETAO-PARAMETER(P)	=	.16107	
ALPHA	=	.10000	
SLEXPR	=	1.30000	

FIXED PARAMETERS FOR F-ATOM

SLATEREXPONENT(S)	=	1.52418
SLATEREXPONENT(P)	=	2.13388
BETAO-PARAMETER(S)	=	.04933
BETAO-PARAMETER(P)	=	.04440
SLEXPR	=	2.20000

STATE		SPECTROSCOPIC CONSTANTS						
		DE(EV)	RE(A)	K(MDYN/A)	OMEGA(1/CM)	XOM(1/CM)	BE(1/CM)	ALPHA(1/CM)
SINGLET SIGMA(+)	EXPERIMENTAL	6.124	.917	9.657	4138.320	89.880	20.956	.798
	COMPUTED	6.227	1.024	10.177	4248.253	71.598	18.808	.419

Abb. 32

Die Betrachtung der Resultate ergibt folgendes Bild: Die spektroskopischen Konstanten für die Grundzustände der zweiatomigen Moleküle werden im allgemeinen sehr gut reproduziert. Es lässt sich jedoch, von einigen Ausnahmen abgesehen, nach wie vor die generelle Tendenz erkennen, daß die Gleichgewichtsabstände und Dissoziationsenergien zu groß sind, was bei einer Least-Squares Anpassung erfahrungsgemäß dazu führt, daß die Potentiale zu steil ansteigen und infolgedessen die Kraftkonstanten ebenfalls zu groß sind.

Tab.8 Hartree-Fock Bindungsenergien (HFBE), CVSCI-Bindungsenergien (BE) und daraus resultierende Korrelationsenergien (CE) in eV am berechneten Gleichgewichtsabstand für homonukleare zweiatomige Moleküle und binäre Hydride mit geschlossenen Schalen. Die Zahlen in Klammern sind Referenzdaten aus entsprechenden Ab Initio Kalkulationen oder experimentelle Werte.

	HFBE	BE	CE
H_2	-4.37 (-3.64)[a]	-4.83 (-4.75)[c]	-0.46 (-1.11)
Li_2	-0.88 (-0.17)[b]	-1.05 (-1.07)	-0.17 (-0.90)
C_2	-1.79 (-0.79)[b]	-6.18 (-6.33)	-4.94 (-5.54)
N_2	-5.28 (-5.33)[a]	-10.13 (-9.91)	-4.85 (-4.57)
F_2	+1.08 (+1.06)[a]	-1.71 (-1.66)	-2.79 (-2.72)
LiH	-1.54 (-1.49)[b]	-2.49 (-2.52)	-0.95 (-1.03)
BH	-2.81 (-2.78)[b]	-3.53 (-3.57)	-1.21 (-0.78)
FH	-5.70 (-4.40)[a]	-6.23 (-6.12)	-0.54 (-1.73)

[a] Abgeschätzte Hartree-Fock Limit Energien aus Ref.<35>.

[b] Resultate nichtempirischer RHF Kalkulationen nahe am Hartree-Fock Limit. Li_2, C_2: Ref. <36>. LiH, BH: Ref. <37>. Die zur Berechnung der HFBE benötigten Hartree-Fock Atomenergien stammen aus Ref. <38>.

[c] Alle experimentellen Daten dieser Spalte aus Ref. <24>.

Bei der Berechnung der angeregten Zustände zeigte sich, daß es offensichtlich bei dem immer noch relativ simplen Modell nicht möglich ist, gleichzeitig gute Anpassungen der Grundzustandspotentiale zu erhalten und die spektroskopischen Konstanten höherer Zustände gut zu reproduzieren. Insbesondere die Beträge der Anregungsenergien sind nach wie vor viel zu klein, weil die Dissoziationsenergien der angeregten Zustände zu groß sind. Das augenblicklich verwendete Modell läßt offenbar den angeregten Zuständen "zu viel Bindung" zukommen.

Tab.9 Hartree-Fock Orbitalenergien in eV am berechneten Gleichgewichtsabstand für homonukleare zweiatomige Moleküle und binäre Hydride mit geschlossenen Schalen. Die Referenzdaten in Klammern sind Resultate nichtempirischer RHF-Kalkulationen nahe am Hartree-Fock Limit.

H_2	-15.44	(-16.18)[a]	σ_g	F_2	-17.30 (-18.04)[a] π_g
					-17.40 (-20.30) σ_g
Li_2	-6.28	(-4.94)[a]	σ_g		-19.16 (-21.91) π_u
					-34.50 (-40.68) σ_u
C_2	-12.65	(-12.64)[a]	π_u		-43.55 (-47.80) σ_g
	-15.60	(-14.08)	σ_u		
	-28.18	(-28.88)	σ_g	LiH	-9.24 (-8.21)[b] σ
N_2	-14.69	(-16.75)[a]	π_u	BH	-9.78 (-9.48)[b] σ
	-15.25	(-17.28)	σ_g		-18.01 (-17.64) σ
	-19.72	(-21.17)	σ_u		
	-35.93	(-40.10)	σ_g	FH	-14.88 (-17.69)[b] π
					-15.77 (-20.90) σ
					-38.65 (-43.56) σ

[a]Ref. <36>. [b]Ref <37>.

Die Resultate der Hartree-Fock Kalkulationen ergaben eine befriedigende Balance zwischen den Hartree-Fock Bindungsenergien und den CVSCI Bindungsenergien. Dies ist darauf zurückzuführen, daß es mit Hilfe des Slaterexponenten für die Repulsionsintegrale ζ_r sehr gut möglich ist, die Korrelationsenergien zu adjustieren. Die Orbitalenergien haben in allen Fällen die korrekte Sequenz und liegen in derselben Größenordnung wie die Resultate entsprechender Ab Initio Kalkulationen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein erster Versuch unternommen, das Modell auf einige Kohlenwasserstoffe anzuwenden, um festzustellen, ob es realistisch ist, die an Hand zweiatomiger Moleküle systematisch bestimmten Parameter auf größere Moleküle zu übertragen. Es wurden deshalb mit dem Programm SNOSCI Kalkulationen an der Serie CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6 und C_6H_6 durchgeführt, und zwar jeweils an den experimentellen Gleichgewichtsabständen. Beim CH_4 war eine CVSCI Kalkulation möglich. Bei allen anderen Systemen wurde eine limitierte CI Kalkulation vorgenommen, bei der nur doppelt angeregte Konfigurationen berücksichtigt wurden. Die Resultate sind in Tab.10 und Tab.11 zusammengefaßt. Die in Kap.IV bereits beschriebene Unterscheidung der H-Parameter für die HH-Wechselwirkung und die HX-Wechselwirkung führt zu sehr befriedigenden Ergebnissen bei den Hartree-Fock Bindungsenergien, CI Bindungsenergien und Korrelationsenergien. Bei den Hartree-Fock Orbitalenergien ist jedoch noch ein genereller Defekt festzustellen: Im Vergleich zu Resultaten entsprechender Ab Initio Kalkulationen liegen die oberen Orbitale zu hoch, die unteren zu tief. Der gesamte Bereich ist also "gespreizt". Zusätzlich ist im Fall des C_2H_4

und C_6H_6 die Orbitalsequenz nicht korrekt. Hier sind jedoch sicher selbst im Rahmen des vorliegenden Modells noch Verbesserungen möglich, wenn beispielsweise die Separation der Slaterexponenten ζ_s und ζ_p sowie der Parameter β_σ° und β_π° individuell für den Kohlenstoff adjustiert werden.

Tab.10 Hartree-Fock Bindungsenergien (HFBE), CI-Bindungsenergien (BE) und daraus resultierende Korrelationsenergien (CE) für einige Kohlenwasserstoffe am experimentellen Gleichgewichtsabstand. Beim CH_4 bezieht sich BE auf eine CVSCI-Kalkulation. Bei allen übrigen Molekülen auf eine limitierte CI-Kalkulation, bei der ausschließlich doppelt angeregte Konfigurationen berücksichtigt wurden.

	HFBE	BE	CE
CH_4	-14.56 (-14.42)[a]	-17.82 (-18.20)[b]	-3.54 (-3.78)
C_2H_2	-13.16 (-13.09)	-17.23 (-17.57)	-4.61 (-4.48)
C_2H_4	-19.47 (-18.88)	-24.22 (-24.42)	-5.30 (-5.54)
C_2H_6	-25.74 (-24.27)	-30.63 (-30.87)	-5.43 (-6.60)
C_6H_6	-48.88 (-45.93)	-59.42 (-59.29)	-12.18 (-13.36)

[a]Alle Referenzdaten dieser Spalte sind abgeschätzte Hartree-Fock Limit Energien aus Ref. <35>.

[b]Alle experimentellen Daten dieser Spalte aus Ref.<35>. Die zur Berechnung der BE benötigten experimentellen Atomenergien wurden Ref.<39> entnommen.

Tab.11 *Hartree-Fock Orbitalenergien in eV für einige Kohlenwasserstoffe am experimentellen Gleichgewichtsabstand. Die Referenzdaten in Klammern sind Resultate nichtempirischer RHF-Kalkulationen nahe am Hartree-Fock Limit. Falsche Orbitalsequenzen bei den SNOSCI-Resultaten im Fall des C_2H_4 und C_6H_6 sind durch Pfeile gekennzeichnet.*

CH_4	-9.55	(-14.82)[a]	t_2	C_2H_6	-7.70	(-13.30)[b]	e_g
	-27.74	(-25.62)	a_1		-9.10	(-13.50)	a_{1g}
					-11.50	(-16.22)	e_u
C_2H_2	-10.24	(-11.22)[b]	π_u		-18.04	(-22.72)	a_{2u}
	-12.18	(-18.58)	σ_g		-34.52	(-27.54)	a_{1g}
	-16.84	(-20.89)	σ_u				
	-29.37	(-20.13)	σ_g	C_6H_6	-7.13	(-9.08)[c]	e_{1g}
					-7.97	(-13.46)	e_{2g}
C_2H_4	-7.91	(-14.05)[b]	b_{1g}		-10.00	(-15.98)	e_{1u}
	-8.64	(-10.16)	b_{1u}		-11.09	(-16.84)	b_{2u}
	-10.74	(-16.05)	a_g		-11.55	(-13.55)	a_{2u}
	-12.96	(-17.62)	b_{3u}		-11.99	(-17.49)	b_{1u}
	-17.02	(-21.80)	b_{2u}		-15.04	(-19.27)	a_{1g}
	-32.28	(-28.11)	a_g		-16.89	(-22.40)	e_{2g}
					-25.99	(-27.59)	e_{1u}
					-41.55	(-31.26)	a_{1g}

[a]Ref. <40>. [b]Ref. <41>. [c]Ref. <42>.

VI. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Beiträge für die Entwicklung eines Computerprogramms zur Durchführung von Valenzschalen CI Kalkulationen auf der Grundlage eines semiempirischen Modells geleistet, sowie eine systematische Methode für dessen Parametrisierung gefunden. Das Ergebnis dieser Entwicklung ist das Programm SNOSCI ("Semiempirical Natural Orbital Selected Configuration Interaction"), bei dem auf der Grundlage moderner theoretischer Methoden für einige der auftretenden Teilprobleme äußerst effiziente Algorithmen implementiert wurden, unter anderem für die Generierung und Speicherung der Konfigurationen, sowie für die Berechnung der CI Matrix und die Lösung des Eigenwertproblems. SNOSCI verwendet voll spin- und symmetrieadaptierte Mehrelektronenfunktionen (CSF's) als Basis für die Kalkulation im Rahmen der Multi-Referenz CI Methode und ist deshalb für die Berechnung von Potentialhyperflächen geeignet. Als Orbitalbasis können die mit Hilfe störungstheoretischer Methoden berechneten approximativen natürlichen Orbitale verwendet werden. Die vorliegende Programmversion kann für Moleküle mit maximal 15 Atomen der ersten Achterperiode und maximal 30 Valenzorbitalen benutzt werden, die aus Punktgruppen mit reellen irreduziblen Repräsentationen mit Ausnahme der Ikosaedergruppen stammen. Es wird jeweils die Energie des tiefsten stationären Zustands für eine vorgegebene Multiplizität (maximal 9) und für eine vorgegebene irreduzible Repräsentation der molekularen Punktgruppe berechnet. Die Handhabung des Programms ist äußerst einfach, so daß es in Zukunft auch von im Umgang mit Computern nicht erfahrenen experimentellen Chemikern ver-

wendet werden kann.

Es konnte erstmals eine sinnvolle Möglichkeit gefunden werden, CI Kalkulationen auch auf der Grundlage eines semiempirischen Modells durchzuführen und dessen Parametrisierung in systematischer Weise vorzunehmen. Dazu wurde eine geeignete Variante des INDO-Verfahrens entwickelt und die darin auftretenden Parameter durch Least-Squares Anpassung von Potentialkurven zweiatomiger Moleküle an entsprechende pseudoexperimentelle Potentiale bestimmt. Diese Strategie wurde mit dem eigens erstellten Programm DIATCI realisiert, das die Optimierung der Parameter automatisch durchführt, die endgültigen Potentialkurven zeichnet sowie die zugehörigen spektroskopischen Konstanten berechnet. Bei diesen ergab sich im Fall der Grundzustände homonuklearer zweiatomiger Moleküle und binärer Hydride eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Eine erste Anwendung dieses Modells mit den so bestimmten Parametern auf einige Kohlenwasserstoffe ergab ermutigende Resultate.

VII. Literaturverzeichnis

1. I.Shavitt, in: "Methods of Electronic Structure Theory" (H.F.Schäfer III. Ed.), Plenum, New York, 1977, S.189.

2.a) M.Tinkham, "Group Theory and Quantum Mechanics", McGraw-Hill, New York, 1964.

b) F.A.Cotton, "Chemical Application of Group Theory", 2.Aufl., Wiley, New York, 1971.

3.a) A.R.Gregory, Chem.Phys.Lett. 11, 271 (1971). Discontinuities in Computed Potential Energy Curves.

b) A.R.Gregory und M.N.Paddon-Row, Chem.Phys.Lett. 12, 552 (1972). Artefacts in Computed Potential Energy Surfaces.

c) A.R.Gregory, J.Chem.Phys. 60, 1680 (1974). Singlet Instability in Diradicals.

4. J.A.Jafri und M.D.Newton, J.Am.Chem.Soc. 100, 5012 (1978). Potential Energy Surfaces of Cyclobutadiene: Ab Initio SCF and CI Calculations for the Low-Lying Singlet and Triplet States.

5. R.J.Buenker und S.D.Peyerimhoff, Theor.Chim.Acta 35, 33 (1974). Individualized Configuration Selection in CI Calculations with Subsequent Energy Extrapolation.

6.a) P.O.Löwdin, Phys.Rev. 97, 1474 (1955). Quantum Theory of Many-Particle Systems. I. Physical Interpretations by Means of Density Matrices, Natural Spinorbitals, and Convergence Problems in the Method of Configuration Interaction.

b) P.O.Löwdin, Phys.Rev. 97, 1490 (1955). Quantum Theory of Many-Particle Systems. II. Study of the Ordinary

Hartree-fock Approximation.

c) P.O.Löwdin, Phys.rev. 97, 1508 (1955). Quantum Theory of Many Particle Systems. III. Extension of the Hartree-Fock Scheme to Include Degenerate Systems and Correlation Effects.

d) P.O.Löwdin und H.Shull, Phys.Rev. 101, 1730 (1956). Natural Orbitals in the Quantum Theory of Two-Electron Systems.

e) R.McWeeny, Rev.Mod.Phys. 32, 335 (1960). Some Recent Advances in Density Matrix Theory.

f) A.J.Coleman, Rev.Mod.Phys. 35, 668 (1963). Structure of Fermion Density Matrices.

g) E.R.Davidson, J.Chem.Phys. 37, 577 (1962). Natural Expansions of Exact Wave Functions. I. Method.

h) E.R.Davidson, Adv.Quant.Chem. 6, 235 (1972). Natural Orbitals.

7.a) E.R.Davidson, J.Chem.Phys. 48, 3169 (1968). Calculation of Natural Orbitals and Wavefunctions by Perturbation Theory.

b) P.J.Hay, J.Chem.Phys. 59, 2468 (1973). On the Calculation of Natural Orbitals by Perturbation Theory.

8. R.G.Parr, "The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure", Benjamin, Reading, 1963.

9.a) C.F.Bender, J.Comp.Phys. 2, 547 (1972). Integral Transformations. A Bottleneck in Molecular Quantum Mechanical Calculations.

b) C.N.M.Pounder, Theor.Chim.Acta 39, 247 (1975). The Two-Electron Integral Transformation and Two-Body Density Matrix Transformation.

c) G.H.F.Diercksen, Theor.Chim.Acta 33, 1 (1974). Optimized Transformation of Four Center Integrals.

d) H.LeRouzo, G.Raseev und B.Silvi, Comp.Chem. 2, 15 (1978). An Efficient Method for the Transformation of Two Electron Integrals.

e) R.K.Nesbet, Rev.Mod.Phys. 35, 552 (1963). Computer Programs for Electronic Wavefunction Calculations.

f) P.Pendergast und W.H.Fink, J.Comp.Phys. 14, 286 (1974). A Thorough Analysis and Exposition of the Four-Index Transformations.

g) P.Pendergast und E.F.Hayes, J.Comp.Phys. 26, 236 (1978). A Partial Transformation for Application to Perturbation Theory Configuration Interaction.

h) K.C.Tang und C.Edmiston, J.Chem.Phys. 52, 997 (1970). More Efficient Method for the Basis Transformations of Electron Interaction Integrals.

10.a) C.F.Jackels und I.Shavitt, Theor.Chim.Acta 58, 81 (1981). Accuracy of Energy Extrapolation in Multireference Configuration Interaction Calculations.

b) R.J.Buenker, S.D.Peyerimhoff und W.Butscher, Mol.Phys. 35, 771 (1978). Applicability of the Multi-Reference Double-Excitation CI (MRD-CI) Method to the Calculation of Electronic Wavefunctions and Comparison with related Techniques.

c) N.C.Handy, Chem.Phys.Lett. 74, 280 (1980). Multi-Root Configuration Interaction Calculations.

11. C.Møller und M.S.Plesset, Phys.Rev. 46, 618 (1934). Note on an Approximation Tratment for Many-Electron Systems.

12. P.Claverie, S.Diner und J.P.Malrieu, Int.J.Quant.Chem. 1, 751 (1967). The Use of Perturbation Methods for the Study of the Effects of Configuration Interaction. I. Choice of the Zeroth-Order Hamiltonian.

13. Z.Gershorn und I.Shavitt, Int.J.Quant.Chem. 2, 751 (1968). An Application of Perturbation Theory Ideas in Configuration Interaction Calculations.

14.a) J.A.Pople und D.L.Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, New York, 1970.

b) J.A.Pople, D.P.Santry und G.A.Segal, J.Chem.Phys. 43, S129 (1965). Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. I. Invariant Procedures.

c) J.A.Pople und G.A.Segal, J.Chem.Phys. 43, s136 (1965). Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. II. Calculations with Complete Neglect of Differential Overlap.

15. M.Scholz und H.J.Köhler, "Quantenchemie. III. Quantenchemische Näherungsverfahren", Hüthig, Heidelberg, 1981.

16. R.J.Buenker und S.D.Peyerimhoff, Theor.Chim.Acta 12, 183 (1968). CI Method for the Study of General Molecular Potentials.

17. T.Wecker, Diplomarbeit, Universität München, 1978.

18.a) B.Liu und M.Yoshimine, J.Chem.Phys. 74, 612 (1981). The Alchemiy Configuration Interaction Method. I. The Symbolic Matrix Method for Determining Elements of Matrix Operators.

b) M.Yoshimine, J.Comp.Phys. 11, 449 (1973). Note: Construction of the Hamiltonian Matrix in Large Configuration Interaction Calculations.

c) R.R.Lucchese, B.R.Brooks, J.H.Meadows, W.C.Swope und H.F.Schäfer III., J.Comp.Phys. 26, 243 (1978). BERKELEY: An "Open Ended" Configuration Interaction (CI) Program Designed for Minicomputers.

19. J.H.Wilkinson, "The Algebraic Eigenvalue Problem", Clarendon, Oxford, 1965.

20. J.A.Pople, D.L.Beveridge and P.A.Dobosh, J.Chem.Phys. 47, 2026 (1967). Approximate Self-Consistent Molecular Orbital Theory. V. Intermediate Neglect of Differential Overlap.

21. H.M.Hulburt und J.O.Hirschfelder, J.Chem.Phys. 9, 61 (1941). Potential Energy Functions for Diatomic Molecules.

22.a) I.Shavitt, J.Comp.Phys. 6, 124 (1970). Modification of Nesbet's Algorithm for the Iterative Evaluation of Eigenvalues and Eigenvectors of Large Matrices.

b) R.K.Nesbet, J.Chem.Phys. 43, 311 (1965). Algorithm for Diagonalization of Large Matrices.

c) I.Shavitt, C.F.Bender, A.Pipano und R.P.Hosteny, J.Comp.Phys. 11, 90 (1973). The Iterative Calculation of Several of the Lowest or Highest Eigenvalues and Corresponding Eigenvectors of Very Large Symmetric

Matrices.

23. D.S.Stephenson and G.Binsch, J.Magn.Reson. 32, 145 (1978). Iterative Computer Analysis of Complex Exchange-Broadened NMR Bandshapes.

24. K.P.Huber und G.Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules", Van Nostrand, New York, 1979.

25.a) G.Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules", Van Nostrand, New York, 1950.

b) A.G.Gaydon, "Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules", 3. Aufl., Chapman&Hall, London, 1968.

c) G.Herzberg und A.Monfils, J.Mol.Spect. 5, 482 (1960). The Dissociation Energies of the H2, HD, and D2 Molecules.

26. C.E.Moore, "Atomic Energy Levels", Nat.Bur.Stand.(U.S.), NSRDA, 1971.

27.a) J.C.Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids. I. Electronic Structure of Molecules", McGraw-Hill, New York, 1963.

b) F.Hund, Z.Phys. 63, 719 (1930). Zur Deutung der Molekülspektren V. Die angeregten Elektronenterme von Molekeln mit zwei gleichen Kernen.

c) R.S.Mulliken, Rev.Mod.Phys. 4, 1 (1932). The Interpretation of Band Spectra Part III. Electron Quantum Numbers and States of Molecules and their Atoms.

d) E.Wigner und E.E.Witmer, Z.Phys. 51, 859 (1928). Über die Struktur der zweiatomigen Molekelspektren nach der

Quantenmechanik.

28. CRC Handbook of Chemistry and Physiks, 61th Edition 1980-1981.

29. B.Liu und A.D.McLean, J.Chem.Phys. 72, 3418 (1980). Ab Initio Potential Curve for Be2 from the Interacting Correlated Fragments Method.

30. C.C.J.Roothaan, J.Chem.Phys. 19, 1445 (1951). A Study of Two-Center Integrals Useful in Calculations on Molecular Structure. I.

31. J.DelBene and H.H.Jaffé, J.Chem.Phys. 48, 1807 (1968). Use of the CNDO Method in Spectroscopy. I. Benzene, Pyridine and the Diazines.

32.a) R.L.Ellis, G.Kuehnlenz and H.H.Jaffe, Theor.Chim.Acta 26, 131 (1972). The Use of the CNDO Method in Spectroscopy.

b) K.W.Schulte and A.Schweig, Theor.Chim.Acta 33, 19 (1974). CNDO CI Calculations on Second-Row Molecules. I. Phosphorin and Thiophen.

33. H.Fischer und H.Kollmar, Theor.Chim.Acta 13, 213 (1969). A Reparametrisation of the CNDO Method.

34.a) K.Jug and D.N.Nanda, Theor.Chim.Acta 57, 107 (1980). SINDO1 II. Application to Ground States of Molecules Containing Carbon, Nitrogen and Oxygen Atoms.

b) K.Jug and D.N.Nanda, Theor.Chim.Acta 57, 131 (1980). SINDO1 III. Application to Ground States of Molecules Containing Fluorine, Boron, Beryllium and Lithium.

35. P.George, M.Trachtman, A.M.Brett and C.W.Bock, Int.J.Quant.Chem. 12, 61 (1977). Correlation Energy Contributions to Reaction Heats.

36. P.E.Cade and A.C.Wahl, At.Data Nucl.Data Tables 13, 339 (1974).

37. P.E.Cade and W.Huo, At.Data Nucl.Data Tables 12, 415 (1973).

38. S.Fraga, J.Karwowski and K.M.S.Saxena, "Handbook of Atomic Data", Elsevier, New York, 1976, S.141.

39. A.Veillard and E.Clementi, J.Chem.Phys. 49, 2415 (1968). Correlation Energy in Atomic Systems. V. Degeneracy Effects for the Second-Row Atoms.

40. E.Clementi and H.Popkie, J.Am.Chem.Soc. 94, 4057 (1972). Study of the Electronic Structure of Molecules. XVI. Analysis of the Formation of the Methane Molecule in the Hartree-Fock Model.

41. E.Clementi and H.Popkie, J.Chem.Phys. 57, 4870 (1972). Study of the Electronic Structure of Molecules. XVII. Analysis of the Formation of the Acetylene, Ethylene, and Ethane Molecules in the Hartree-Fock Model.

42. W.C.Ermler and C.W.Kern, J.Chem.Phys. 58, 3458 (1973). Properties of the Benzene Molecule near the Hartree-Fock Limit.

Lebenslauf

1952	Ich wurde am 22.8.1952 in Tübingen als einziges Kind von Dr. Christoph Wecker und seiner Frau Ingrid, geb. Paschmann, geboren. Ich habe die deutsche Staatsangehörigkeit und bin ledig.
1957	Beginn eines vierjährigen Auslandsaufenthalts mit meinen Eltern in Damaskus (Syrien).
1958-1961	Besuch einer arabischen Grundschule und ab 1959 des französischen College des Frères Maristes in Damaskus.
1961	Rückkehr nach Deutschland. Ich lebe seitdem in München. Aufnahme in das laufende 3. Schuljahr der Volksschule Untermenzing.
1962	Übertritt in die Oberrealschule Pasing.
1965	Wechsel zum Kurt Huber Gymnasium Gräfelfing.
1972	Abitur. Immatrikulation an der Ludwig Maximilian Universität München. Zweisemestriges Studium der Pädagogik, Psychologie und Soziologie.
1973	Beginn des Chemiestudiums.
1976	Ablegen der Vordiplomprüfung.
1977	Ablegen der Hauptdiplomprüfung.
1978	Abschluß einer Diplomarbeit auf dem Gebiet der Quantenchemie.
1978-1982	Assistent am Institut für organische Chemie der Universität. In dieser Zeit Anfertigung einer Doktorarbeit am Lehrstuhl für theoretische organische Chemie (Prof.G.Binsch) auf dem Gebiet der Quantenchemie.